



N° \_\_\_\_\_

# THESE

Présentée à

**L'Université de Pau et des Pays de l'Adour**

*Ecole Doctorale des Sciences Exactes et de leurs Applications*

Par

**Julien BARRE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

**Spécialité : Environnement et Matériaux**

---

**EVALUATION DE LA CONTAMINATION ATMOSPHERIQUE DES  
ECOSYSTEMES EN UTILISANT LA COMPOSITION ISOTOPIQUE  
DU PLOMB ET DU MERCURE DANS LES LICHENS**

---

## Rapporteurs

**J.E. Sonke**

Chargé de recherche (CNRS, Toulouse, France)

**A. De Diego**

Professeur (Universidad del Pais Vasco, Bilbao, Espagne)

## Examineurs

**D. Amouroux**

Directeur de recherche (CNRS, Pau, France)

**O.F.X. Donard**

Directeur de recherche (CNRS, Pau, France)

**J.M. Santamaria**

Professeur (Universidad de Navarra)

**C. Cloquet**

Ingénieur de recherche (CNRS, Vandoeuvre les Nancy, France)

**T. Pigot**

Professeur (Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, France)

Soutenue le 16 décembre 2013





## Remerciements

*Je tiens à remercier toutes les personnes ayant pu contribuer de près ou de loin à ce travail.*

*Je tiens à remercier tout d'abord mes co-directeurs de thèse David Amouroux et Olivier Donard de m'avoir proposé ce sujet et de m'avoir suivi au cours de ces trois années. Je les remercie particulièrement de m'avoir fait confiance tout au long de ce travail et du savoir qu'ils m'ont transmis.*

*Je remercie également Jeroen Sonke et Alberto De Diego d'avoir accepté d'évaluer ce travail et d'en être les rapporteurs. Merci également à Jesús Miguel Santamaria, Christophe Cloquet et Thierry Pigot d'en être les examinateurs.*

*Je tiens également à remercier Sylvain Bérail de m'avoir fait confiance lors des analyses sur le multicollecteur et de m'avoir transmis ses connaissances. Je tiens également à remercier Gaëlle Deletraz sans qui les cartes n'aurait jamais vu le jour. Je remercie également Jérôme, Manu et Hervé pour leur patience envers moi lors de mes analyses.*

*Je remercie également mes coloc de bureau Dodo, Geogeo et Stéphane qui est venu en exil m'accompagner à la fin de ce travail. Merci également à Pamela, Julek, Magali, Mathilde, Zoyne, Jean, Anji, Martin, Nico, Vincent et les autres pour les bons moments que l'on a passé ensemble.*

*Je remercie également mes « beaux » et mes belles-sœurs, Youyou, GrandJu, Hélène et Nad qui m'ont soutenu au cours de ce travail dans les moments difficiles. Je remercie également Christine et Gérard qui ont cru en moi jusqu'à la fin mais aussi à mes parents sans qui rien n'aurait été possible.*

*J'ai une pensée particulière pour Brian, Séb, Laure, Amandine, Fab et les autres dont la présence m'a beaucoup apporté.*

*Enfin j'ai une pensée particulière pour Carole, ma compagne, pour la patience dont tu as fait preuve au cours de ces trois années et tout particulièrement les derniers mois et qui par ton amour m'a permis de ne pas baisser les bras.*

---

---

---

*A mes grands-parents*

---

---

---

## *Sommaire*

<b>Remerciements</b> .....	<b>2</b>
<b>Résumé/Abstract</b> .....	<b>14</b>
<b>Listes des figures</b> .....	<b>15</b>
<b>Liste des tables</b> .....	<b>20</b>
<b>Introduction Générale</b> .....	<b>26</b>
<b>Chapitre A Contamination atmosphérique et signature isotopique</b> .....	<b>32</b>
A.1 Mercure, plomb et contamination atmosphérique .....	32
A.1.1 Les sources naturelles .....	32
A.1.2 Les sources anthropiques .....	33
<i>A.1.2.1 Les émissions atmosphériques en Europe</i> .....	<i>34</i>
<i>A.1.2.2 Les émissions atmosphériques en France (CITEPA/format SECTEN, 2013)</i> .....	<i>35</i>
A.1.3 Dépôts atmosphériques des métaux dans l'environnement .....	37
A.1.4 Le cycle du mercure atmosphérique .....	37
A.1.5 Les lichens : un outil de bio-monitoring de la pollution atmosphérique .....	39
<i>A.1.5.1 Qu'est ce qu'un lichen ?</i> .....	<i>39</i>
<i>A.1.5.2 Les lichens comme bio-accumulateurs des pollutions métalliques</i> .....	<i>40</i>
<i>A.1.5.3 Variations des éléments trace métalliques (ETM) dans les lichens</i> .....	<i>41</i>
A.2 La signature isotopique comme révélateur de la contamination atmosphérique .....	42
A.2.1 Les isotopes du plomb .....	43
<i>A.2.1.1 Les signatures naturelles dans l'environnement</i> .....	<i>43</i>
<i>A.2.1.2 Signatures isotopiques d'origine anthropique</i> .....	<i>44</i>
<i>A.2.1.3 Signatures dans l'environnement</i> .....	<i>45</i>

---

A.2.2	Les isotopes du mercure : traceurs de sources et de processus dans l'environnement .....	47
A.2.2.1	<i>Notion de fractionnement isotopique dépendant de la masse</i> .....	47
A.2.2.2	<i>Détermination du fractionnement dépendant de la masse</i> .....	49
A.2.2.3	<i>Mise en évidence des phénomènes de fractionnement</i> .....	51
A.2.2.3.1	La photochimie .....	51
A.2.2.3.2	Le « nuclear field shift » ou NFS .....	52
A.2.2.3.3	Fractionnement indépendant de la masse des isotopes pairs du Hg.....	53
A.2.2.3.4	Les fractionnements d'origine biologique.....	53
A.2.2.4	<i>Variation de la composition isotopique du Hg dans l'environnement</i> .....	54
A.2.2.4.1	Les milieux aquatiques .....	55
A.2.2.4.2	Les réservoirs géologiques .....	56
A.2.2.4.3	Les dépôts atmosphériques.....	56
A.2.2.4.4	Les récepteurs atmosphériques.....	58
A.2.2.5	<i>Traçage isotopique des sources de contaminations</i> .....	58
A.3	Présentation de la zone d'étude .....	61
A.3.1	Les Pyrénées-Atlantiques .....	61
A.3.1.1	<i>Un territoire hétérogène</i> .....	61
A.3.1.2	<i>Climat</i> .....	62
A.3.1.3	<i>L'activité industrielle</i> .....	62
A.3.2	La forêt d'Iraty .....	64
A.3.3	La zone mercurifère d'Almadén .....	65
A.4	Présentation et objectifs du travail de recherche .....	67
<b>Chapitre B Matériel et Méthodologie.....</b>		<b>73</b>
B.1	Plan d'échantillonnage établi sur le département des Pyrénées-Atlantiques .....	73
B.1.1	Mise en place de la procédure d'échantillonnage .....	73
B.1.1.1	<i>Approche pluridisciplinaire</i> .....	73

---

---

<i>B.1.1.2</i>	<i>Apport des systèmes d'information géographique (SIG) dans le cadre de l'étude</i>	74
B.1.2	Méthodologie du plan d'échantillonnage	74
<i>B.1.2.1</i>	<i>Données</i>	75
B.1.2.1.1	Occupation du sol et pollution	75
B.1.2.1.2	Conditions bioclimatiques et bandes de continentalité	77
<i>B.1.2.2</i>	<i>Méthodes et plan d'échantillonnage obtenu</i>	77
B.2	Echantillonnage	78
B.2.1	Stratégie de prélèvements	80
B.2.2	Protocole d'échantillonnage	80
B.3	Protocoles Analytiques	81
B.3.1	Traitement des échantillons	82
B.3.2	Mise en solution des échantillons	82
B.3.3	Procédures d'analyse des métaux et de la composition isotopique en plomb et mercure	83
<i>B.3.3.1</i>	<i>Analyse de la composition élémentaire</i>	83
B.3.3.1.1	Analyse de Hg	83
B.3.3.1.2	Analyse de Pb, Cu et Cd	84
B.3.3.1.3	Analyse des éléments traces	86
<i>B.3.3.2</i>	<i>Analyse de la composition isotopique (MC-ICP-MS)</i>	88
B.3.3.2.1	Principe	88
B.3.3.2.2	Séparation des ions et détection	88
B.3.3.2.3	Biais de masse instrumental	89
<i>B.3.3.3</i>	<i>Introduction des échantillons</i>	90
B.3.3.3.1	La génération de vapeur froide : Hg	90
B.3.3.3.2	Génération de vapeur froide et pré-concentration sur colonne d'or	91
B.3.3.3.3	DSN 100 : Pb	93
B.3.4	Normalisation de la composition isotopique du plomb	93

---

---

B.3.5	Extraction sur colonne du plomb .....	94
B.4	Validation des mesures .....	97
B.4.1	Analyse des concentrations élémentaires .....	97
B.4.2	ICP-MS.....	98
B.4.3	Analyses isotopiques .....	99
<i>B.4.3.1</i>	<i>Mercur</i> e.....	99
B.4.3.1.1	CVG-MC-ICP-MS.....	99
B.4.3.1.2	CVG/DGA-MC-ICP-MS.....	100
<i>B.4.3.2</i>	<i>Plomb</i> .....	102
B.5	Modélisation et spatialisation des données.....	103
<b>Chapitre C « Spatialisation de la contribution atmosphérique des métaux (Cd, Cu, Hg et Pb) à méso-échelle (Pyrénées-Atlantiques, Sud-ouest de la France) en utilisant la biosurveillance des lichens épiphytes » .....</b>		<b>107</b>
C.1	Résumé.....	108
C.2	Abstract.....	109
C.3	Introduction.....	110
C.4	Materials and methods.....	111
C.4.1	Investigation area .....	111
C.4.2	Sampling Strategy: GIS database and sampling site determination.....	112
C.4.3	Sample collection and preparation .....	115
C.4.4	Elemental analysis.....	115
C.4.5	Spatialization.....	117
<i>C.4.5.1</i>	<i>Statistical analysis</i> .....	117
<i>C.4.5.2</i>	<i>Prediction and spatialization model</i> .....	117
C.5	Results and Discussion .....	117
C.5.1	Assessment of lichen sampling uncertainty: seasonal variability .....	117
C.5.2	Trace metal concentration over the territory .....	120

---



---

C.5.2.1	<i>Spatial distribution of the selected metals</i> .....	120
C.5.2.2	<i>Contaminations levels in the different anthropogenized areas</i> .....	124
C.5.3	Comparison with previous study .....	125
C.5.3.1	<i>Comparison with previous investigation in the Aspe valley and Pau city in 2002/2004</i> .....	125
C.5.3.2	<i>Comparison of concentration levels with French and European data</i> .....	126
C.5.4	Concentration as a function of geographical variables: trends and spatialization . .....	128
C.6	Conclusion .....	130
C.7	Acknowledgement .....	131
<b>Chapitre D « Approche isotopique multi-élémentaire pour évaluer la contamination spatiale en Plomb et Mercure à méso-échelle dans le Sud-ouest de la France (Pyrénées-Atlantiques) » .....</b>		<b>135</b>
D.1	Résumé.....	136
D.2	Abstract.....	137
D.3	Introduction.....	138
D.4	Experimental.....	139
D.4.1	Study area .....	139
D.4.2	Sampling Strategy: GIS database and sampling site determination.....	139
D.4.3	Sample collection and preparation .....	140
D.4.4	Isotopic measurement.....	140
D.4.5	Spatialization model .....	142
D.5	Results and discussion .....	143
D.5.1	Sampling uncertainty of the isotopic composition.....	143
D.5.2	Isotopic distribution of N, Pb and Hg in lichens .....	145
D.5.2.1	<i>Nitrogen isotopes</i> .....	145
D.5.2.2	<i>Pb isotopic composition</i> .....	147

---

---

D.5.2.3	<i>Hg isotopic composition as tracer of contamination sources</i> .....	151
D.5.3	Multi-isotopic approach to constrain the Pb and Hg contamination.....	154
D.5.3.1	<i><math>\delta^{15}N</math> vs. <math>\delta^{202}Hg</math></i> .....	155
D.5.3.2	<i>Combining <math>^{206}Pb/^{207}Pb</math> and <math>\delta^{202}Hg</math> isotopic fingerprint</i> .....	155
D.5.3.3	<i>Spatialization of the isotopic information using GIS</i> .....	157
D.5.3.4	<i>Identification of Pb and Hg contamination in the Pays Basque area (West Pyrenees-Atlantiques)</i> .....	162
D.6	Acknowledgment.....	165
<b>Chapitre E « Comparaison de la signature en Hg et Pb dans deux bioaccumulateurs atmosphériques dans la plus grande forêt de Hêtres pyrénéenne (Forêt d'Iraty, Pyrénées Ouest, France/Espagne) »</b> .....		<b>169</b>
E.1	Résumé.....	170
E.2	Abstract.....	171
E.3	Introduction.....	172
E.4	Material and methods .....	173
E.4.1	Study area .....	173
E.4.2	Sample collection and preparation .....	175
E.4.3	Metals concentrations measurement .....	176
E.4.4	Pb and Hg Isotopic measurement.....	176
E.5	Results and discussion .....	178
E.5.1	Comparison of Pb and Hg bioaccumulation and isotopic composition in lichens and mosses .....	178
E.5.1.1	<i>Pb and Hg concentration</i> .....	178
E.5.1.2	<i>Comparison of Pb isotopes composition in lichens and mosses</i> .....	180
E.5.1.3	<i>Comparison of Hg isotopic composition</i> .....	182
E.5.2	Discrimination of Pb and Hg isotopic fingerprint in lichens and mosses .....	184
E.5.2.1	<i>Pb isotopic fingerprint</i> .....	184

---

E.5.2.2	<i>Hg isotopic fingerprint</i> .....	186
	Hg fractionation during uptake by plants .....	186
	Isotopic composition of Hg fractions .....	187
	Natural processes of fractionation: .....	188
E.5.2.3	<i>Origin of Hg contamination in lichens</i> .....	189
E.5.2.3.1	Metallic and mineral sources .....	190
E.5.2.3.2	Industrial combustion sources .....	192
E.5.2.3.3	Biomass burning sources .....	193
E.6	Acknowledgments .....	197
<b>Chapitre F « Comparaison de la signature isotopique du mercure dans les sédiments et lichens de la région des mines d'Almadén au réservoir de La Serena (Espagne) » .....</b>		<b>201</b>
F.1	Résumé.....	202
F.2	Abstract.....	203
F.3	Introduction.....	204
F.4	Material and methods .....	206
F.4.1	Study area and sampling on the Almadén district.....	206
F.4.2	Sample preparation and Hg concentration analyses.....	207
F.4.3	Hg isotopes measurement.....	208
F.5	Results and discussion .....	209
F.5.1	Hg concentrations in sediments and lichens .....	209
F.5.2	Hg isotope composition in sediments.....	210
F.5.3	Hg isotope signature in lichens .....	215
F.5.4	Comparison of the isotopic signature in sediments and lichens.....	219
F.5.5	Application of source mixing models. ....	221
F.6	Conclusions.....	223
<b>Conclusions .....</b>		<b>227</b>
<b>Perspectives .....</b>		<b>230</b>

---

Références bibliographiques .....	235
<b>Annexes</b> .....	<b>255</b>
Annexe 1 : .....	257
<i>Concentrations en Hg, Pb, Cu et Cd et compositions isotopique en Pb, Hg et N mesurées dans les lichens épiphytes des Pyrénées-Atlantiques.....</i>	<i>257</i>
Annexe 2 : .....	265
<i>Concentrations en Hg et Pb et compositions isotopique en Pb, Hg mesurées dans les lichens et les mousses épiphytes de la forêt d'Iraty.....</i>	<i>265</i>
Annexe 3 : .....	271
<i>Proceeding Paper ICHMET 2012 : “Investigating the isotopic composition of mercury and lead in epiphytic lichens from South-western France (Pyrénées-Atlantiques) to better constrain the spatial variability of their atmospheric transport and deposition” .....</i>	<i>271</i>
Annexe 4 : .....	278
<i>Valorisation Scientifique .....</i>	<i>278</i>
Manuscript in preparation .....	280
Presentation to International and National Conferences.....	280

## **Résumé/Abstract**

La signature isotopique du plomb (Pb) et du mercure (Hg) a été étudiée dans les lichens épiphytes des Pyrénées-Atlantiques. Un échantillonnage intégré et spatialisé à l'aide d'un système d'information géographique (SIG) a été mis en place afin de prendre en compte la diversité du territoire (occupation des sols, forêts, agriculture, industries et zones urbaines). A méso-échelle (département des Pyrénées-Atlantiques), la composition isotopique permet de différencier les zones impactées par les activités anthropiques mais aussi de discriminer l'origine de la contamination qu'elle soit de type industrielle ou urbaine. A l'échelle locale, la signature isotopique du Hg et Pb dans des lichens et des mousses prélevés dans la forêt d'Iraty (zone frontalière Franco-espagnole) a permis d'évaluer le type de dépôts accumulés dans ces différents bioaccumulateurs atmosphériques et le potentiel de ce nouvel outil pour le suivi des dépôts atmosphériques dans les écosystèmes éloignés. Enfin, sur la zone mercurifère d'Almadén (Castella la Mancha, Espagne) la signature isotopique du Hg dans les lichens et les sédiments apparaît comme un outil pertinent pour étudier le transfert du Hg provenant de l'extraction minière vers les hydrosystèmes et l'atmosphère.

The isotopic signature of lead (Pb) and mercury (Hg) was measured in epiphytic lichens from Pyrénées-Atlantiques. An integrated and spatialized sampling was developed using geographical information system (GIS) to take into account the diversity of the territory (land-use, forest, agriculture, industries and urban areas). At meso-scale (county, Pyrenees-Atlantiques) the isotopic composition allows to differentiate areas impacted by anthropogenic activities and discriminate the origin of the contamination that it of industrial or urban type. At local scale, the isotopic signature of Hg and Pb in lichens and mosses sampled in Iraty forest (Franco-Spanish border) allowed to evaluate the kind of atmospheric deposits in these atmospheric bio-monitors and the potential of this new tool for the monitoring of atmospheric deposits in remote ecosystems. Finally, on the mercurifere area of Almadén (Castella la Mancha, Spain) the isotopic fingerprint of Hg in lichens and sediments appears to be a relevant tool to study the transfer of Hg from mining activities to hydrosystems and atmosphere.

## Liste des figures

### *Chapitre A*

Figure A-1: Rapport entre les flux anthropique et naturel, l'influence des activités humaines représentant 50% des flux du à l'érosion des sols et aux poussières éoliennes. 22 des 77 éléments représentés sont principalement d'origine anthropique. (extrait de Sen et Peucker-Ehrenbrink (2012)).....	33
Figure A-2: Evolution des émissions atmosphériques de Pb et Hg par secteurs en Europe extrait de Pacyna et al. (2009).....	35
Figure A-3: Emissions atmosphériques de mercure en t en France. (CITEPA/format SECTEN, 2013).....	36
Figure A-4: Emissions atmosphérique de plomb (t) par secteur en France.(CITEPA/format SECTEN, 2013) .....	36
Figure A-5: Schéma représentant les principales formes chimiques du mercure émises par les sources naturelles et anthropiques, leur transport et leur oxydation dans l'atmosphère (Gustin and Jaffe, 2010). .....	38
Figure A-6 : Exemples des différentes morphologies lichéniques.....	40
Figure A-7: Schéma des principaux mécanismes d'incorporation des métaux dans les lichens .....	41
Figure A-9: Abondance en % des quatre isotopes stables du plomb .....	43
Figure A-10: Abondance des isotopes stables du mercure .....	47
Figure A-11: Courbe de potentiel (a) d'énergie lors d'une réaction d'échange isotopique et (b) de vibration pour deux isotopes A et A' de masse différente ( $m_A > m_{A'}$ ) (Fujii et al., 2009) 48	48
Figure A-12: Diagramme tri-isotopique représentant les $\delta^{xxx}\text{Hg}$ en fonction de $\delta^{202}\text{Hg}$ pour les isotopes 199, 200 et 201 du mercure. Les droites représentées ici sont les droites de fractionnement dépendant de la masse. Les $\Delta^{xxx}\text{Hg}$ représentent l'écart à la droite de fractionnement communément appelé anomalie. Il représentent le fractionnement indépendant de la masse. ....	50
Figure A-13: $\Delta^{199}\text{Hg}$ en fonction de $\Delta^{201}\text{Hg}$ en ‰ observées au cours des expériences de photoréduction du Hg(II) et du MeHg. La pente reporté ici pour la réduction du Hg(II) est de 1 et pour le MeHg de 1.3 (Bergquist and Blum, 2007).....	51
Figure A-14 : Variation de la composition isotopique en $\delta^{202}\text{Hg}$ pour le MDF (Yin et al., 2010b) et en $\Delta^{199}\text{Hg}$ pour le MIF (Sonke, 2011) rapportés dans des échantillons naturels. ....	55
Figure A-15 : Répartition des différentes zones sur le département des Pyrénées-Atlantiques .....	61
Figure A-16: Ecobuage dans la zone d'Iraty.....	64

---

Figure A-17: Evolution du nombre de feux et des surfaces de forêt incendiées en l'année 1996 et l'année 2006 (Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, 2008) ..... 65

Figure A-18 : Four de Bustamante utilisés pour l'extraction du mercure ..... 66

## ***Chapitre B***

Figure B-1: Récapitulatif des zones échantillonnées et de leur position sur le département des Pyrénées-Atlantiques..... 79

Figure B-2 : Photos du Lyophilisateur LP3 (Jouan) à gauche et du vibro-broyeur MM200 (Retsch à droite) ..... 82

Figure B-3: HPA-S, Anton-Paar ..... 83

Figure B-4 : (a) Photo de l'AMA 254 (LECO) et (b) schéma du principe de fonctionnement à droite..... 84

Figure B-5 : GFAAS ContrAA 700 (Analytik Jena)..... 85

Figure B-6: Exemple de programme de température lors de l'analyse de métaux ..... 86

Figure B-7: ICP-MS Thermo X2 ..... 87

Figure B-8: Schéma du spectromètre de masse multicollecteur couplé à une source de plasma induit (Nu Plasma HR, Nu Instruments) ..... 89

Figure B-9: Schéma de la génération de vapeur froide ..... 90

Figure B-10: Schéma du couplage CVG/DGA-MC-ICP-MS ..... 92

Figure B-11: DSN 100 de Nu Instrument permettant l'introduction des échantillons de Pb... 93

Figure B-12: Coefficient de partage du Pb sur la résine anionique AG1X-8 en fonction de la concentration en HBr et HCl ..... 96

Figure B-13: Exemple de signal obtenu au cours de l'analyse isotopique de mercure avec le couplage CVG/DGA. .... 101

## ***Chapitre C***

Figure C-1: Map of the sampling area. The Pyrénées-Atlantiques department is located in south-western France. Around 100 samples were collected on 4 different land use areas: urban, industrial, agricultural and forested..... 114

Figure C-2: Combined evaluation of sampling uncertainty and seasonal variations on urban (UA), industrial (IA), agricultural (AA) and forested areas (FA) during four sampling campaigns (June 2010, October 2010, June 2011 and June 2012) for (a) Pb, (b) Cu, (c) Hg and (d) Cd..... 119

---

Figure C-3: Mapping of the elemental concentration of (a) cadmium, (b) copper, (c) lead and (d) mercury. .... 121

Figure C-4: Distribution of the elemental concentrations for each land use area (urban, industrial, agricultural and forest) for (a) Pb, (b) Cu, (c) Hg and (d) Cd. Outliers are represented by open and filled circles. Dotted and dark lines represent respectively the mean and the median. .... 123

Figure C-5: Comparison of elemental concentrations for each subgroup for Pb, Cu, Hg and Cd. Outliers are represented by open and filled circles. Dotted and dark lines represent respectively the mean and the median. UA and IA ACBA are urban and industrial areas in the district of Bayonne city (W), UA and IA PPP are urban and industrial areas in the district of Pau city (E) and IA CCL are industrial areas of the East of the Béarn. .... 124

Figure C-6: Example of mapping of the spatialization model for Cu. .... 130

## ***Chapitre D***

Figure D-1: Evaluation of the sampling uncertainty and seasonal variation assess by 1SD of the different seasonal replicates compared to long term 2SD on the BCR 482 for (a)  $\delta^{202}\text{Hg}$  and (b)  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . .... 144

Figure D-2: Tri- isotopic plot of  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  for lichens from Pays Basque and Béarn areas. European Standard Lead Pollution line (ESLP) and Pb industrial line are extract from Haack et al. (2002,2003). French industrial lead are from Carignan et al. (2005) and Monna et al. (1997) . .... 147

Figure D-3: Relation between concentration and isotopic composition for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  versus  $1/[\text{Pb}]$  versus  $1/[\text{Hg}]$  for urban (UA), industrial (IA), agricultural (AA) and forested areas (FA). Béarn (E) and Pays Basque (W) areas are influenced by different contamination sources. .... 149

Figure D-4: Mapping of isotopic composition in (a)  $^{206/207}\text{Pb}$  and (b)  $\delta^{202}\text{Hg}$  in ‰ as a function of the land use ..... 150

Figure D-5: Relation between concentration and isotopic composition for  $\delta^{202}\text{Hg}$  versus  $1/[\text{Hg}]$  for all the samples collected in urban (UA), industrial (IA), agricultural (AA), forested areas (FA) and sample collected in the vicinity of the steel industry (CP IA) of Pays Basque (W) and Béarn area (E). .... 152

Figure D-6: Tri- isotopic plot of  $\delta^{202}\text{Hg}$  versus  $\Delta^{199}\text{Hg}$  (‰) for lichens from Pays Basque and Béarn areas. .... 152

Figure D-7: Relation between concentration and isotopic composition for  $\delta^{202}\text{Hg}$  versus  $1/[\text{Hg}]$  for urban (UA), industrial (IA), agricultural (AA) and forested areas (FA). These plot highlight a contamination source on the Pays Basque area (W) localized in industrial area. 154

Figure D-8: Isotopic composition of nitrogen ( $\delta^{15}\text{N}$ ) versus Hg isotopic signature ( $\delta^{202}\text{Hg}$ ) for urban (UA), industrial (IA), agricultural (AA) and forested areas (FA) on the Pyrenees-Atlantiques territory. Relationship between these two isotopic systems suggests a mixing between an industrial end-member and the “regional” atmospheric background. .... 155



Figure D-9: Plot of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $\delta^{202}\text{Hg}$ (‰) for urban (UA), industrial (IA) agricultural (AA) and forested areas (FA). The two trends observed on Pays Basque (W) and Béarn (E) suggest a different contamination source on these areas.....	156
Figure D-10 : Mapping of the spatialization models for (a) $\delta^{202}\text{Hg}$ (‰), (b) $\Delta^{199}\text{Hg}$ (‰), (c) $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and (d) $\delta^{15}\text{N}$ (‰).....	160
Figure D-10 (suite) : Mapping of the spatialization models for (a) $\delta^{202}\text{Hg}$ (‰), (b) $\Delta^{199}\text{Hg}$ (‰), (c) $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and (d) $\delta^{15}\text{N}$ (‰).....	161
Figure D-11: Relation between concentration and isotopic composition for (a) $\delta^{202}\text{Hg}$ and (b) $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ on the Pays Basque area. Lichens collected on sites in the steel industry district (open circles) confirm the contamination observed on the Pays Basque area. ....	163
Figure D-12: Map of the industrial and urban areas of ACBA (Pays Basque, W) for (a) $\delta^{202}\text{Hg}$ and (b) $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . Industrial contribution of emissions sources (red, %) and atmospheric background (white, %) are represented. ....	164

## Chapitre E

Figure E-1: Map of the sampling area of 30 km x 30 km centered on the Iraty forest. 59 sampling sites selected according to their elevation and their position on the sampling area. ....	174
Figure E-2: Hg and Pb concentrations (mean $\pm$ 1SD) in lichens (a1 and a2) and in mosses (b1 and b2) from Iraty forest for each class of elevation and for the French and the Spanish side and the whole area. ....	179
Figure E-3: Tri-isotopic diagram ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) of lichens and mosses compared with different European sources and geogenic background. (Carignan et al., 2005; Cloquet et al., 2006; Elbaz-Poulichet et al., 2011, 1984; Geagea et al., 2008; Grousset et al., 1994; Millot et al., 2004; Monna et al., 2004, 1997; Weiss et al., 1999).....	181
Figure E-4: $\Delta^{199}\text{Hg}$ versus $\delta^{202}\text{Hg}$ for the lichens and mosses sampled in the Iraty forest. Forested areas P-A refers to Hg isotopic composition obtained on Pyrenees-Atlantiques territory (SW France, Chapter D). Values used to construct this plot are mean $\pm$ 1SD.....	183
Figure E-5: $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $1/[\text{Pb}]$ in kg/mg diagram for lichens and mosses. Upper continental crust (UCC) data issued from Millot et al. (2004), Wedepohl (1995) et Weiss et al. (1999). Industrial data are from Geagea et al. (2008), Monna et al. (1997) and Cloquet et al. (2006). ....	185
Figure E-6: $\delta^{202}\text{Hg}$ vs. $1/[\text{Hg}]$ for lichens from Iraty Forest. Areas were defined according to their MIF and MDF. Background sites have MDF higher than -3‰ and MIF lower than -0.1‰. Contaminated sites have MDF lower than -3‰ and MIF higher than -0.1‰. Finally intermediate sites have MDF higher than -3‰ and MIF higher than -0.1‰. The trend suggest a contamination end-member of about $-4.86 \pm 0.21\%$ ( $p < 0.001$ ) for $1/[\text{Hg}] = 0$ . ....	190
Figure E-7: Map of the sampling area on Iraty forest. Red dots represent the isotopic composition of the lichens samples. Orange area correspond to pastoral areas regularly subjected to slash and burn, striped area to forest fire occurred in 2002. Blue triangle, square	

---

and circle correspond respectively to anthropogenic combustion source, industries and mines. Isotopic signature and areas of forest burned seem to explain the contamination in Hg over the area. .... 195

Figure E-8:  $\Delta^{199}\text{Hg}$  versus  $\Delta^{201}\text{Hg}$  (‰) in lichens from Iraty forest for contaminated, intermediate and background sites. Anomalies measured in lichens fit with the “theoretical photoreduction line”, a 1:1 line defined for the photoreduction of IHg (Bergquist and Blum, 2007). .... 196

## ***Chapitre F***

Figure F-1: Locations of sediments, lichens and ores sampling points in the Almadén mining district. .... 206

Figure F-2:  $\delta^{202}\text{Hg}$  vs. distance to Almadén mine for Valdezogues River and La Serena Reservoir sites. .... 212

Figure F-3:  $\delta^{202}\text{Hg}$  in ‰ (mean  $\pm$  2SD) vs. [Hg] in mg/kg (in log scale) for sediments of Almadén district ..... 213

Figure F-4: Normalization of the Hg concentration with (a) % of organic C and (b) % of clay in the sediment samples. .... 214

Figure F-5: Relation between  $\delta^{202}\text{Hg}$  (‰) and distance to the Almadén mine (m) in for lichens samples (open triangles). Uncertainty reported for Almadén ores (filled diamonds) are 2SD of triplicate samples. Uncertainties reported for lichens are 2SD obtained for replicates of secondary standard UM-Almadén. .... 216

Figure F-6:  $\delta^{202}\text{Hg}$  versus  $\Delta^{201}\text{Hg}$  (‰) in lichens from Almadén district. 2SD for Almadén ores comes from triplicate analyses. 2SD on lichens are 2SD of UM-Almadén. Spanish Pyrenees background represented here is extract from lichens samples collected in Iraty forest (see chapter E). A relationship appears between Almadén ores, sites collected in the vicinity of the mine ( $d < 5\text{km}$ ) and lichens collected at more than 5 km. .... 217

Figure F-7:  $\delta^{202}\text{Hg}$  (‰) versus [Hg] in mg/kg (in log scale) for lichens from Almadén district. Dispersion of collected lichens suggested a binary mixing between atmospheric background and Hg originated from Almadén district ores. .... 218

Figure F-8: Correlation between  $\Delta^{201}\text{Hg}$  and  $\delta^{202}\text{Hg}$  in sediments, lichens and ores (this study and Gray et al. (2013)) from Almadén mining district. .... 220

Figure F-9: Schematic distribution of  $\Delta^{201}\text{Hg}$  and  $\delta^{202}\text{Hg}$  in sediments, lichens and ores from Almadén mining district. .... 221

Figure F-10: Plot of  $\delta^{202}\text{Hg}$  vs. the reciprocal of Hg concentration (in log scale) for sediments of Almadén district ..... 222

Figure F-11: Fractions of Hg sources in lichens from Almadén mining district ..... 223

## **Liste des Tables**

### ***Chapitre A***

Table A-1: Rapport $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dans différentes matrices environnementales représentative de la signature naturelle du plomb .....	45
Table A-2: Rapports isotopiques du plomb pour les sources anthropiques .....	46
Table A-3: Emissions atmosphériques de métaux et autres composés en kg/an de l'aciérie Celsa France sur la période de 2007 à 2011 recensées par le Ministère de l'écologie et du développement durable .....	63

### ***Chapitre B***

Table B-1: Distribution des espèces de lichens collectées en % en fonction du type de zones d'échantillonnage sur le département des Pyrénées-Atlantiques .....	81
Table B-2: Valeurs obtenues pour les matériaux certifiés (NIST 981 et BCR 482) passés sur colonne échangeuse d'ions pour une série d'analyse typique. ....	97
Table B-3: Comparaison entre les valeurs certifiées et recommandées par rapport aux valeurs mesurées pour le BCR 482 et l'IAEA 336.....	98
Table B-4: Valeurs des blancs obtenus après minéralisation des échantillons .....	98
Table B-5 : Concentration (mg/kg) du BCR 482 mesuré et reproductibilité (RSD(%)) et recouvrement (%) de la méthode ICP-MS .....	99
Table B-6: Valeurs des rapports isotopiques comparées avec la littérature pour l'UM-Almadén et le BCR 482 (Estrade and Carignan, 2010) .....	100
Table B-7: Comparaison des valeurs obtenues par CVG et CVG/DGA pour les standards secondaires UM-Almadén et le BCR 482. Les valeurs reportées ici sont les reproductibilités à long terme pour les deux méthodes.....	101
Table B-8: Résultats obtenus pour la composition isotopique du plomb pour le NIST 981 et le BCR 482 comparés avec les résultats de Cloquet et al. (2006).....	102

### ***Chapitre C***

Table C-1: Database used for the determination of the sampling sites over the Pyrénées-Atlantiques department .....	113
Table C-2: Description of general parameters of the sampling strategy and types of areas sampled during two years. Percentage in brackets is the average quantity of each lichen species collected on each land uses type. ....	115

---

Table C-3: Values obtained on GF-AAS (Cd, Cu, Pb) for BCR 482 (n=9) and IAEA-336 (n=3) and on AMA 254 (Hg, n=5) with certified and recommended values and results obtained on ICP-MS technique for Cd, Cu and Pb. .... 116

Table C-4: Concentrations of Hg, Pb, Cu, Cd for urban, industrial, agricultural, forested areas and contaminated points of the Pays Basque (w) on the Pyrenees-Atlantiques territory. .... 120

Table C-5: Mean and standard deviation of measured elements (Pb, Cu, Hg and Cd) in epiphytic lichens and in French and European lichens in industrials and urban areas and sites far from anthropogenic sources. .... 127

Table C-6: Correlation coefficient of linear regression model and for each geographical variable with trace metal concentrations ..... 129

## ***Chapitre D***

Table D-1: Hg isotopic composition of UM-Almadén and BCR 482 compared to values from Estrade et al. (2009) ..... 141

Table D-2: Pb isotopic ratio of NIST 981 after preconcentration on ion exchange resin and compared to certified values..... 142

Table D-3: Pb isotopic ratio measured for NIST 981 and BCR 482 and compared to values reported by Cloquet et al. (2006) ..... 142

Table D-4: Concentration and isotopic composition of Hg, Pb and N in epiphytic lichens for urban (UA), industrial (IA), agricultural (AA) and forested (FA) areas..... 146

Table D-5: Equation obtained as a function of geographical parameters of the spatialization model. In bold are reported the correlation coefficient of the predominant variables of the model. .... 159

## ***Chapitre E***

Table E-1 Comparison of long term reproducibility of measurement of UM-Almadén and BCR 482 for CVG-MC-ICP-MS and DGA/CVG-MC-ICP-MS. .... 177

Table E-2: Mean and standard deviation for lichens and mosses on  $\delta^{202}\text{Hg}$  and  $\Delta^{199}\text{Hg}$  in ‰ ..... 188

Table E-3: Concentrations (mg/kg) and enrichment factors (EF) for measured elements on the Spanish and the French side of the Iraty forest. .... 191

## ***Chapitre F***

Table F-1: Hg isotope composition of ores, sediments and lichens from Almadén mining district (‰). Hg isotope compositions of standards materials used are also included. .... 211





*Introduction*

*Générale*





---

Les activités humaines ont eut un impact notable sur le cycle biogéochimique des métaux dans l'environnement. Le principal vecteur de cette contamination est le compartiment atmosphérique permettant la dissémination des polluants à travers tout le globe et leur insertion dans les différents compartiments de la biosphère. Le plomb et le mercure font partis de ces contaminants globaux de l'atmosphère et depuis la révolution industrielle et jusqu'au milieu du XXème siècle leur émission n'ont cessé d'augmenter entraînant une perturbation de leur cycle biogéochimique dans l'environnement posant également le problème de l'impact sur la santé humaine et les écosystèmes. Les sources anthropiques peuvent émettre du mercure sous différentes formes dans l'atmosphère, le Hg(0) et le Hg(II), dans des proportions variables dépendantes du type d'émission. Le Hg(0) est la forme prépondérante dans l'atmosphère représentant plus de 95% du Hg atmosphérique et ayant un temps de résidence de l'ordre d'un an lui permettant d'être transporté autour du globe avant d'être déposé. Le Hg(II) est quant à lui beaucoup plus réactif, son temps de résidence pouvant atteindre une semaine et sera déposé rapidement dans l'environnement à proximité des sources de contamination. Le plomb quant à lui est principalement émis sous forme particulaire, et son temps de résidence dans l'atmosphère et sa déposition sera dépendant de la taille des particules à travers lesquelles il sera transporté.

L'étude de l'impact des émissions atmosphériques et de la déposition des contaminants dans les écosystèmes a été améliorée grâce à l'utilisation des isotopes stables. L'utilisation des isotopes stables du Pb comme traceurs de sources de pollution a permis d'explorer une nouvelle dimension dans ce domaine. Chaque source ayant une signature particulière il était désormais possible d'identifier avec précision le type de contamination à laquelle est soumis un environnement. Cette technique a été très utilisée pour tracer l'impact des essences plombées dans les environnements urbains ou proches de routes dans les dépôts atmosphériques ou les bioaccumulateurs. Le développement de technique analytique telle que l'ICP-MS multicollecteur (MC-ICP-MS) a permis d'explorer d'autres éléments comme le mercure étant supposé présenter de très faibles variations de sa composition. L'étude de ces isotopes est très récente et son utilisation a permis à la fois d'étudier les processus de transformations comme la photoréduction, ou de tracer l'origine des contaminations dans l'environnement. Le mercure, comme l'oxygène peut présenter des fractionnements dépendants ou indépendants de la masse. Ces fractionnements ont notamment permis de mieux contraindre son cycle biogéochimique. L'utilisation des isotopes du mercure comme traceurs de contamination tend à montrer qu'à proximité de la source étudiée, la signature du

---

mercure est conservée. Il reste néanmoins beaucoup de zones d'ombre quand au fractionnement du mercure lors de sa dispersion dans un environnement donné.

Pour tracer les sources atmosphériques de contaminations différentes méthodes sont disponibles. L'une d'entre elle consiste à utiliser les lichens épiphytes comme capteurs passifs des dépôts atmosphériques. Ces capteurs présentent l'avantage de bioaccumuler les éléments dans leurs tissus. Leur utilisation est donc peu couteuse et permet d'étudier de larges zones géographiques. L'objectif de cette thèse sera d'évaluer la contamination atmosphérique en plomb et mercure à différentes échelles : celle du territoire (mésos-échelle) et celle de l'écosystème (massif forestier) en utilisant les lichens épiphytes et aussi des mousses. La première étape de cette étude sera de mettre en place une stratégie d'échantillonnage permettant d'intégrer les caractéristiques d'un territoire (occupation des sols, altitude...). Ensuite, les niveaux de contaminations seront étudiés d'une part en observant la variation des concentrations en fonction des différentes zones préalablement définies et ensuite en étudiant les variations de la signature isotopique en Pb et Hg. Finalement, les compositions isotopiques seront investiguées sur une zone plus réduite du territoire afin d'une part de comparer les différences entre deux bioaccumulateurs de la contamination atmosphérique (mousses et lichens) et ensuite afin de tracer les sources potentielles de contamination en utilisant une approche multicontaminants.





# Chapitre A

\*\*

*Contamination Atmosphérique et  
Signature Isotopique*



## ***Chapitre A Contamination atmosphérique et signature isotopique***

### **A.1 Mercure, plomb et contamination atmosphérique**

#### **A.1.1 Les sources naturelles**

Les métaux sont après le silicium, l'oxygène, le carbone, l'hydrogène, l'azote et le soufre les éléments les plus abondants à la surface de la terre. Ils sont principalement sous la forme d'oxydes et d'hydroxydes à l'état naturel. Leur cycle dans l'environnement peut être résumé en trois phases (1) émission, (2) transport et (3) dépôt.

Au cours de la période préindustrielle, les métaux étaient mobilisés dans l'environnement par l'érosion des sols, l'activité volcanique ou les aérosols marins. Ces sources sont immuables et incontrôlables, il est donc nécessaire de les prendre en compte. Néanmoins, il est très difficile de les quantifier avec précision (Richardson et al., 2001).

Les émissions naturelles de mercure sont principalement originaires des volcans, de l'évasion du mercure des sols et des océans et les feux de biomasse (Fitzgerald and Lamborg, 2003; Friedli et al., 2009; Mather and Pyle, 2004; Sen and Peucker-Ehrenbrink, 2012). L'émission de mercure par les océans est considéré comme la principale source naturelle dans l'environnement (Pirrone et al., 2010a). Ces sources naturelles de Hg sont estimées entre 800 et 12000 Mg/an (Gustin et al., 2008; Nriagu, 1989; Sen and Peucker-Ehrenbrink, 2012). Les feux de biomasse représenteraient environ  $675 \pm 240$  Mg/an et serait la deuxième plus importante source de mercure issue des processus naturels (Friedli et al., 2009; Pirrone et al., 2010b). L'évasion du mercure des sols est considéré comme dominée par la réémission du mercure anthropique déposé à sa surface représentant 75% des émissions totales (Gustin et al., 2008; Selin et al., 2007).

Les émissions de plomb par les sources naturelles sont dominées par les particules de sols, les feux, les aérosols marins et les émissions volcaniques et sont estimées à  $1.8 \times 10^5$  Mg/an (Richardson et al., 2001). Nriagu (1989) et Pacyna (1986) avaient précédemment estimé ces émissions à respectivement  $18.6 \times 10^3$  et  $12 \times 10^3$  Mg/an avec une prédominance des poussières éoliennes et de l'activité volcanique. Récemment, Sen et Peucker-Ehrenbrink (2012) rapportent des valeurs de  $7.24 \times 10^6$  Mg/an de plomb émis par ces sources, l'érosion des sols comptant pour plus de 83% du total.

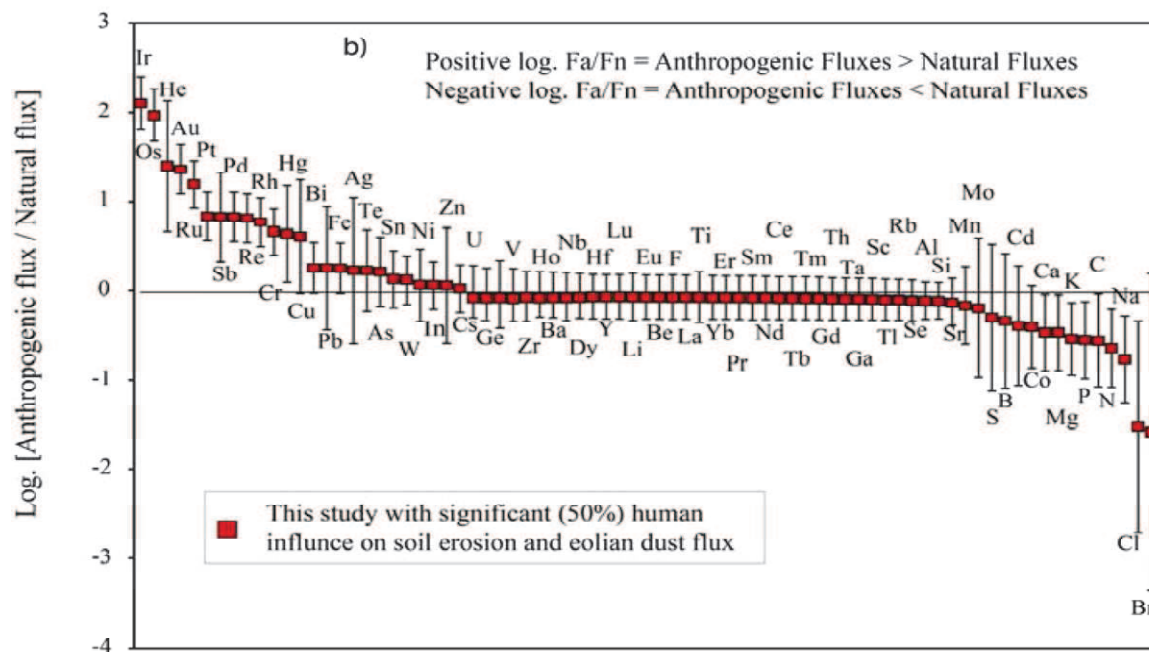


Figure A-1: Rapport entre les flux anthropique et naturel, l'influence des activités humaines représentant 50% des flux du à l'érosion des sols et aux poussières éoliennes. 22 des 77 éléments représentés sont principalement d'origine anthropique. (extrait de Sen et Peucker-Ehrenbrink (2012))

Les activités industrielles ont changé la donne et sont devenues les principales sources d'émissions de contaminants atmosphériques (Figure A-1). Les émissions d'origines naturelles représentaient moins de la moitié des émissions totales à l'atmosphère à l'exception du manganèse (Mn) et du cadmium (Cd) (Sen and Peucker-Ehrenbrink, 2012).

### A.1.2 Les sources anthropiques

La majorité de ces émissions ont pour origine l'activité industrielle et les transports routiers. Depuis la fin des années 70 la majorité des émissions anthropiques de métaux ont fortement baissée de part la mise en place de diverses politiques de réduction de ces émissions et des techniques de plus en plus performantes de traitement des effluents gazeux.

Les émissions anthropiques de mercure sur le plan mondial sont estimé à 2320 Mg/an (Pirrone et al., 2010b). Le principal contributeur serait l'Asie représentant environ 64% des émissions anthropiques totales. Les sources anthropiques de mercure sont diverses et l'on retrouve la combustion de charbon, la production de métaux non ferreux, la production de ciment ou l'orpaillage artisanal (Pacyna et al., 2006; Pirrone et al., 2010b; Selin, 2009). La combustion de charbon et d'huiles est la principale source de mercure anthropique (810 Mg/an), suivi par l'orpaillage (400 Mg/an) et la production de métaux non-ferreux (310 Mg/an) (Fitzgerald and Lamborg, 2003; Pirrone et al., 2010b).



En 1995, la combustion des essences plombées constitue la principale source atmosphérique de plomb suivi de la production de métaux non-ferreux, la combustion d'énergie fossiles et de la production de fer et d'acier (Pacyna and Pacyna, 2001). Depuis l'interdiction de l'utilisation des additifs plombés, les émissions mondiales relatives à ce type de source ont largement diminué (Li et al., 2012; Pacyna et al., 2007). En Chine, la combustion de charbon est considéré actuellement comme le principal émetteur de plomb à l'atmosphère représentant 52% des émissions suivi de la production des métaux non ferreux avec 33% (Li et al., 2012).

#### **A.1.2.1 Les émissions atmosphériques en Europe**

Les émissions atmosphériques en Europe sont en constante diminution au cours de ces dernières années. Les émissions totales de Hg à l'atmosphère ont diminué d'un facteur 4 entre 1980 et 2005 (cf. Figure A-2), le secteur ayant subi la plus grosse diminution étant les émissions relatives aux processus industriels (Pacyna et al., 2009).

En 2006, Pacyna et al. (2006) ont estimé que la majorité du Hg émis à l'atmosphère au cours de l'année 2000 provenait de la combustion de charbon de centrales électrique et du chauffage résidentielle (respectivement 63.5 et 48.7 tonnes pour un total de 239.3 t) comptant pour plus de 50% des émissions totales. Le reste est à mettre sur le compte des émissions industrielles du type raffinage de métaux, incinération d'ordures ménagères, orpaillage...

Les émissions de plomb atmosphériques ont drastiquement décréue depuis 1975. Jusqu'à la fin des années 1990's, elles ont été dominées par les émissions du à l'adjonction d'additifs à base de plomb dans les essences. Sur la période allant de 1975 à 2005, les émissions de plomb ont diminuées d'un ordre de grandeur (Pacyna et al., 2007, 2009). De plus, la période 2000-2005 a connu également une forte baisse des émissions de Pb par la mise en place de dépoussiéreurs plus efficaces (20%).

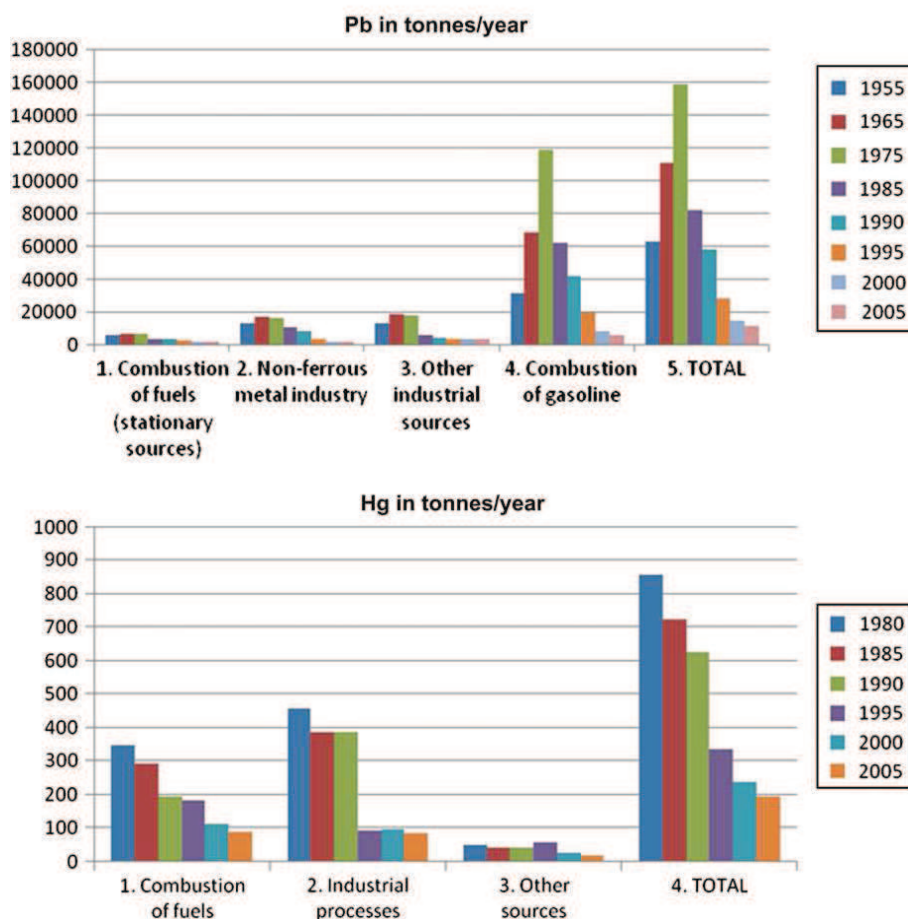
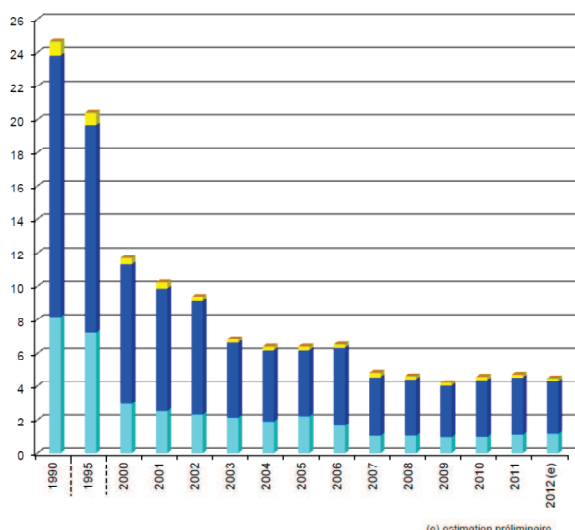


Figure A-2: Evolution des émissions atmosphériques de Pb et Hg par secteurs en Europe extrait de Pacyna et al. (2009)

#### A.1.2.2 Les émissions atmosphériques en France (CITEPA/format SECTEN, 2013)

Le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique) dont une des missions est de réaliser un inventaire des émissions atmosphériques de polluants ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , polluants organiques persistants (POP's) et métaux) publie chaque année un bilan des émissions en France de ces dits polluants des années précédentes ainsi qu'une estimation pour l'année n-1.

Les émissions de Hg à l'atmosphère (Figure A-3) ont diminué sur la période 1990-2012 passant de 24.7 à 4.5 tonnes soit une diminution de 81%. La diminution la plus forte a été observée au cours de la période 1990-2000 avec une baisse de plus de 50% des émissions de Hg. Depuis les années 90, le secteur contribuant le plus à ces émissions est celui de l'industrie manufacturière comptant pour 63% des rejets en 1990 et 73% en 2011. En 2011 le deuxième

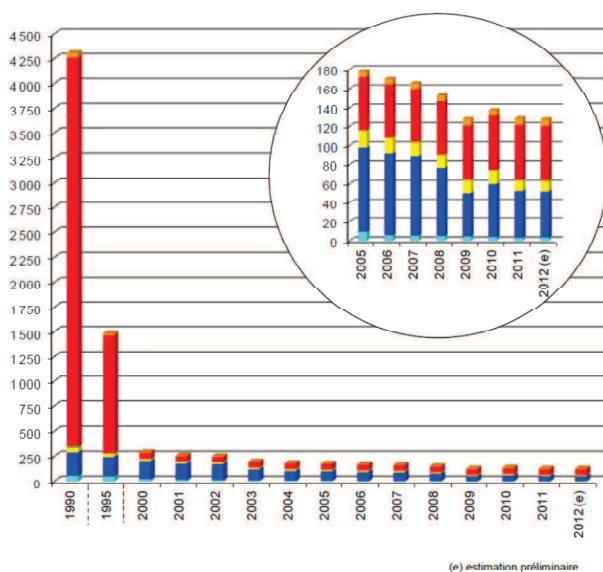


**Figure A-3: Emissions atmosphériques de mercure en t en France.** (CITEPA/format SECTEN, 2013)

émetteur était le secteur de la transformation d'énergie (23%) suivit du secteur résidentiel/tertiaire (3.5%), l'agriculture (0.1%) et enfin le transport non-routier (0.04%). Ils attribuent cette baisse notamment à l'amélioration des performances d'incinération des déchets mais également la meilleure optimisation des procédés de la production de chlore et à l'interdiction de

l'utilisation de ce métal dans les produits de consommation.

Le plomb a été également sujet à une forte baisse de ses émissions notamment sur la période 1990-2000 (Figure A-4) passant de 4305 à 293 tonnes/an et ce principalement par



**Figure A-4: Emissions atmosphérique de plomb (t) par secteur en France.**(CITEPA/format SECTEN, 2013)

l'interdiction de l'utilisation des additifs plombés dans les essences. Entre 1990 et 2011, les rejets atmosphériques ont diminué de 91% pour atteindre actuellement 127 tonnes.

Le transport routier reste le principal responsable des rejets comptant pour 91% en 1990 et 45% actuellement. Pour l'année 2011, les industries manufacturières représentaient 38% des émissions dont 69% attribué à la métallurgie des métaux ferreux suivie du secteur résidentiel/tertiaire avec 9%, des

transports non routiers 5% et de la transformation d'énergie avec 3%. Outre l'interdiction des additifs plombés, la

diminution sur la période 1990-2011 est à imputer à la mise en place de dépoussiéreurs sur les installations industrielles.

Les émissions atmosphériques françaises de Pb et Hg ont subi une forte diminution similaire à celle observée en Europe par Pacyna et al. (2009).

### **A.1.3 Dépôts atmosphériques des métaux dans l'environnement**

L'atmosphère joue un rôle majeur dans le transport des métaux ainsi que leur dispersion. Les métaux sont principalement émis à l'atmosphère sous formes de particules qui selon leur taille se déposeront plus ou moins rapidement dans les écosystèmes. Le mercure, essentiellement en phase gazeuse, présente des mécanismes de déposition différents.

L'élimination des métaux dans l'atmosphère se fait par dépôts secs et dépôts humides. Le dépôt sec correspond au transport des particules vers des surfaces (sol, végétation ...) (Seinfeld and Pandis, 2012). La déposition des particules dépend à la fois des caractéristiques atmosphériques (vent, humidité et température) et de leur propriétés physiques (taille, forme et densité). Les particules les plus fines de diamètre inférieur à  $0.05 \mu\text{m}$ , ont une durée de vie courte car transformé rapidement en particules plus grosses par nucléation et accumulation. Les particules ayant une taille comprise entre  $0.05$  et  $2 \mu\text{m}$  ont une durée de vie dans l'atmosphère de l'ordre de quelques jours jusqu'à leur élimination par dépôt humide. Enfin les particules ayant un diamètre supérieur à  $2 \mu\text{m}$  se déposeront quant à elle soit par impaction ( $< 20 \mu\text{m}$ ) soit par sédimentation ( $> 20 \mu\text{m}$ ) (Seinfeld and Pandis, 2012).

Les dépôts humides sont des dépôts essentiellement dus aux précipitations, à la neige et les aérosols liquides tels que les brouillards. Deux phénomènes principaux sont distingués : le « rain-out » correspondant à la condensation de vapeur d'eau autour des particules et le « wash-out » qui est le lessivage des particules par le biais des précipitations (Seinfeld and Pandis, 2012).

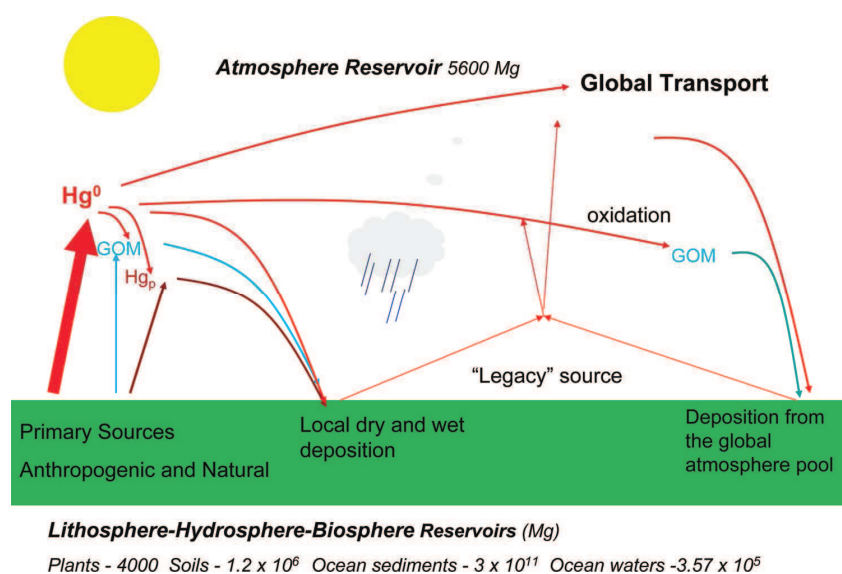
La majorité des émissions de particules à l'atmosphère d'origine anthropique ont une taille inférieure à  $2 \mu\text{m}$  formées au cours de processus de combustion à haute température les métaux lourds étant les principaux polluants contenus dans ces particules (Robache, 2000).

### **A.1.4 Le cycle du mercure atmosphérique**

Le mercure est un contaminant ubiquiste distribué dans l'environnement sa forme la plus abondante dans l'atmosphère, le Hg(0) ( $> 95\%$ ), ayant un temps de résidence estimé à environ 1 an (Lindberg et al., 2007; Schroeder and Munthe, 1998; Selin et al., 2007) tandis que le Hg réactif se retrouve dans des proportions beaucoup plus faible (entre  $0.1$  et  $2\%$  du mercure total). Les concentrations de Hg(0) dans l'atmosphère sont de l'ordre de  $1.5 \text{ ng/m}^3$  alors que celles du Hg réactif sont aux alentours de  $1$  à  $100 \text{ pg/m}^3$ . Le Hg réactif retrouvé dans

l'atmosphère est issu de l'oxydation du Hg(0) en Hg(II) par des composés tels que O<sub>3</sub>, OH, Br, BrO et Cl<sub>2</sub> (Selin et al., 2007).

Le mercure émis à l'atmosphère se retrouve principalement sous trois formes : le mercure élémentaire Hg(0), le mercure réactif Hg(II) ou RGM (reactive gaseous mercury) ou bien GOM (gaseous oxydized mercury) et enfin le mercure particulaire Hg<sub>p</sub>. Les sources naturelles émettent principalement du mercure sous forme de Hg(0) alors que les sources anthropiques de Hg émettent dans des proportions variables du Hg(0) du Hg<sub>p</sub> et du Hg(II).



**Figure A-5: Schéma représentant les principales formes chimiques du mercure émises par les sources naturelles et anthropiques, leur transport et leur oxydation dans l'atmosphère (Gustin and Jaffe, 2010).**

La forme de Hg émit joue un rôle prépondérant dans sa déposition dans l'environnement, les formes réactives se déposant à proximité de leur source d'émission alors que le Hg(0) pourra être déposé plus loin.

Le mercure émis par les systèmes industriels présente une spéciation différente que celle retrouver dans l'atmosphère. Selon Carpi (1997) les centrales de combustion de charbon émettent entre 20 et 50% de Hg sous forme élémentaire et de 50 à 80% de mercure réactif tandis que les incinérateurs de déchet émettraient plus de mercure sous forme réactive (75-85%) que de mercure gazeux à l'atmosphère (10-20%). Le Hg (II) étant hydrosoluble et très réactif, il sera donc déposé plus rapidement sous forme humide et pourra également s'associer à des particules ou des aérosols.

Le Hg déposé dans l'environnement peut être également réémis à l'atmosphère sous forme de Hg(0) notamment par les sols et le feuillage (Carpi and Lindberg, 1998; Selin et al., 2007). Cette réémission est principalement contrôlée par les caractéristique inhérentes au sol (pH, quantité de matière organique, texture ...) mais aussi par les processus mis en jeu dans les sols (Gabriel and Williamson, 2004; Gustin, 2003; Xin and Gustin, 2007).

### **A.1.5 Les lichens : un outil de bio-monitoring de la pollution atmosphérique**

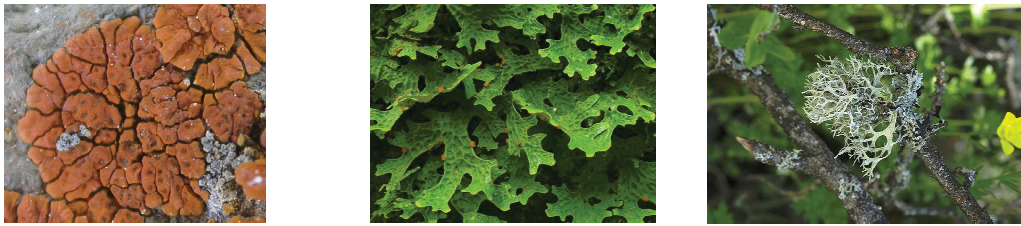
#### **A.1.5.1 Qu'est ce qu'un lichen ?**

Le lichen est un végétal issu de la symbiose entre un champignon et une algue ou une cyanobactérie, l'association la plus répandue étant celle entre une algue et un champignon. Ils peuvent adopter de multiples formes et ainsi ressembler à des mousses, fougères ou à des plantes supérieures (Jahns 1980)(Nash III, 1996). Les lichens ne possèdent pas de système racinaire permettant d'absorber les nutriments mais possède des rhizomes pour s'attacher à leur substrat (roche, tronc, ...) (Nash III, 1996).

Les lichens peuvent apparaître sous différents aspects (Figure A-6). Ces variations morphologiques proviennent principalement du champignon et permettent de les classer de la manière suivante :

- **Lichen à thalle crustacée** : thalle fortement fixé au support formant une croute mince.
- **Lichen foliacé** : étalé sur le substrat mais les thalles sont détachées de celui-ci.
- **Lichen fruticuleux** : le thalle adhère en un seul point sur le substrat et forme de plus ou moins longs filaments. Ces filaments peuvent être plats ou rond.
- **Lichen squamuleux** : présence de petits compartiments sur la face supérieure.
- **Lichen gélatineux** : symbiose entre un champignon et une cyanobactérie. L'aspect gélatineux est issu de l'action de l'eau sur la cyanobactérie.
- **Lichen complexe** : formé d'un petit thalle primaire souvent foliacé. Sur celui-ci se développe des formations secondaires fruticuleuses perpendiculaires au thalle primaire appelés **podéitons**.





**De gauche à droite : *Acarospora sinopica* (crustacé), *Lobaria pulmonaria* (foliacé) et *Evernia prunasti* (fruticuleux).**



**De gauche à droite : *Toninia sedifolia* (squamuleux), *Leptogium plicatile* (gélatineux) et *Cladonia gracilis* (complexe)**

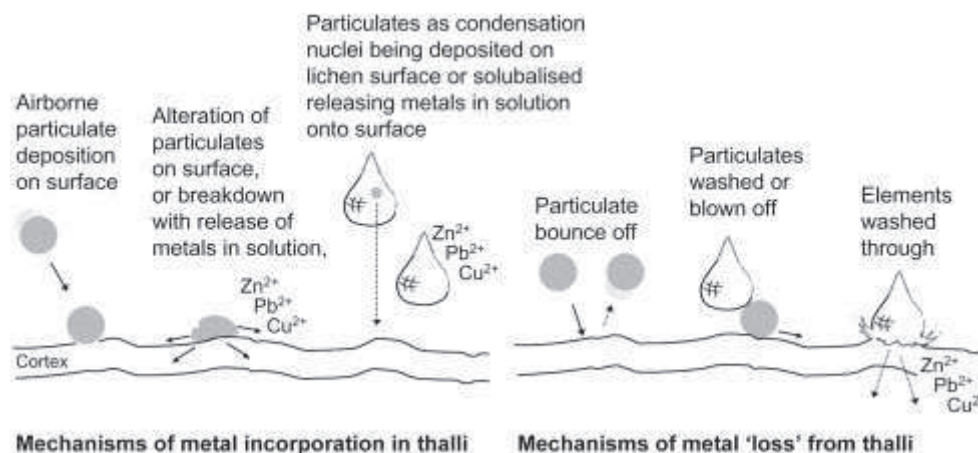
**Figure A-6 : Exemples des différentes morphologies lichéniques**

Les lichens ont une durée de vie très longue. Ils sont capables de coloniser des environnements extrêmes tels que l'Antarctique, les zones de hautes montagnes, les zones désertiques, les zones exposées à la marée ou les zones aquatiques (Wolterbeek, 2002). Cependant ils sont très sensibles aux dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) et sont donc absents des zones très pollués comme les centres villes et les zones industrielles (Garty, 2001)

#### **A.1.5.2 Les lichens comme bio-accumulateurs des pollutions métalliques**

Les lichens, tout comme les mousses sont de bons outils pour évaluer les pollutions métalliques bien qu'ils présentent chacun des désavantages (fluctuation des concentrations avec le temps par exemple) (Szczepaniak and Biziuk, 2003). Les lichens épiphytes sont reconnus comme de bons bio-indicateurs et bio-accumulateurs des pollutions en métaux traces comme le plomb et le mercure.

Les lichens permettent également de différencier les sources locales du transport à longue distance. En effet, cette différenciation se fait en fonction de l'altitude. En plaine, les lichens sont vraisemblablement soumis avant tout aux pollutions de proximité et accumulent celles-ci alors qu'en altitude, la contribution des industries est sans doute négligeable ce qui permet de mesurer les apports synoptiques (Veschambre 2006).



**Figure A-7: Schéma des principaux mécanismes d'incorporation des métaux dans les lichens**

L'accumulation des métaux dans les lichens se fait par le biais des dépôts sec et humides (Figure A-7). Cette assimilation des métaux lourds dans les lichens est une succession d'accumulation et d'excrétion. Le temps de résidence d'un métal dans le lichen est estimé entre 2 et 5 ans (Walther et al., 1990). Les métaux dans les particules déposées à la surface du lichen vont être dans un premier temps absorbés et ensuite complexés à l'intérieur du lichen (Sarret et al., 1998). Garty (2001) a montré que l'assimilation des métaux dans les lichens avait pour origine des processus intra et extracellulaire. Les phénomènes intracellulaires font intervenir le métabolisme des lichens. Ce sont des phénomènes relativement lents augmentant avec le temps d'exposition mais ne représentant qu'une faible part de l'accumulation des métaux. Les phénomènes extracellulaires sont quant à eux plus rapides et d'origine physico-chimique comparable à une résine échangeuse d'ions. Les métaux contenus dans les précipitations sont captés par le lichen qui relargue en retour des ions métalliques de moins forte affinité. Néanmoins ces processus semblent être variables en fonction de l'espèce (Bačkor and Loppi, 2009; Garty, 2001). La bio-accumulation des métaux dans les lichens est gouvernée par différents facteurs environnementaux comme les variations géographiques (Doucet and Carignan, 2001), la proximité à des sources de pollution locale et les phénomènes de transport longue distance.

#### **A.1.5.3 Variations des éléments trace métalliques (ETM) dans les lichens**

La proximité de sources de contaminations joue un rôle important dans la variabilité des concentrations en métaux dans les lichens. Les concentrations en ETM à proximité de source de contamination présentent de fortes valeurs comparées aux valeurs du bruit de fond (Bargagli and Mikhailova, 2002; Horvat et al., 2000a; Rizzio and Bergamaschi, 2001; Rusu et al., 2006; Spiro et al., 2004). Horvat et al. (2000) ont transplanté des lichens issus de site de fond à



proximité d'une usine de traitement de gaz et sur le site mercurifère d'Idrija. Ils ont observé une augmentation significative de la concentration en Hg passant de 0.1 mg/kg à 0.92 mg/kg à proximité de l'usine et jusqu'à 4.43 mg/kg sur le site mercurifère. A proximité d'une usine d'extraction de cuivre, Rusu et al. (2006) ont observé un enrichissement en Pb et Cu d'un facteur 4 et 8, confirmant la déposition de ces éléments due à la proximité de l'usine. Spiro et al. (2004) ont également constaté un enrichissement en Pb à proximité d'une fonderie de Cu, les concentrations obtenues dans les lichens atteignant 1200 mg/kg à proximité de la fonderie.

Les environnements urbains sont également à l'origine de plus fortes concentrations en ETM (Agnan et al., 2013; Basile et al., 2008; Veschambre et al., 2008). Veschambre et al. (2008) ont comparé de lichens prélevés sur la ville de Pau (sud-ouest de la France) et dans la vallée d'Aspe. Les lichens collectés en ville présentaient des concentrations en Pb 5 à 6 fois plus élevées que sur les sites éloignés et environ 4 fois plus concentrées en Cu. Agnan et al. (2013) ont collecté des lichens dans la ville d'Albi (sud-ouest de la France) et sur des sites ruraux. Les concentrations en Pb et Cu étaient respectivement 2 et 1.5 fois supérieures comparées aux sites ruraux.

Outre les variations induites par la proximité des sources de contamination, les variations saisonnières peuvent également avoir un impact sur les concentrations en ETM dans les lichens. Russell Flegal et al. (2010) ont observé de plus fortes concentrations en Pb dans des lichens de Californie au cours de la saison sèche (Septembre) qu'au cours de la saison humide (Mars). Des variations similaires ont été également reportées dans la littérature pour Cu, Zn, Pb, Cr and Cd (Bačkor and Loppi, 2009; Kularatne and de Freitas, 2013).

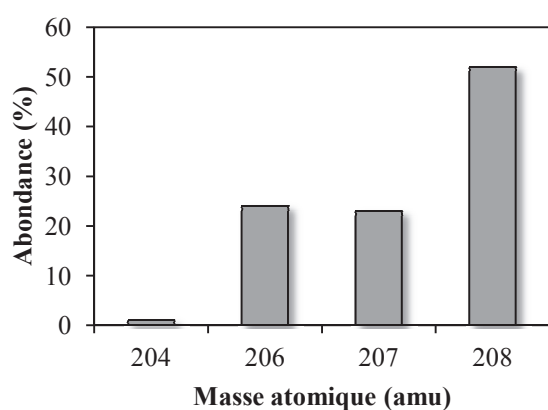
## **A.2 La signature isotopique comme révélateur de la contamination atmosphérique**

Dans la nature, les éléments chimiques possèdent un ou plusieurs isotopes. Un isotope et un atome composé d'un élément fixe de protons caractéristique de l'élément étudié mais peut avoir un nombre de neutrons différent. Les isotopes sont dits « stables » lorsqu'ils ne sont pas radioactifs et donc susceptibles de se désintégrer. En général, la plupart des éléments possèdent au moins 2 isotopes stables. Dans ce travail ont été étudié les signatures isotopiques du plomb et du mercure dans les lichens épiphytes. Ces signatures et notamment celle du mercure peuvent être révélatrice du cycle biogéochimique de l'élément dans l'environnement.

### A.2.1 Les isotopes du plomb

Les rapports isotopiques du plomb sont couramment utilisés pour tracer les émissions liés au trafic routier, aux industries et aux sources d'origine naturelles. Leur utilisation dans les récepteurs atmosphériques permet de distinguer les émissions récentes comme les émissions préindustrielles notamment par leur utilisation dans les tourbières (Le Roux et al., 2005; Monna et al., 2004).

Le plomb est composé de quatre isotopes stables (Figure A-8) :  $^{208}\text{Pb}$  (52%),  $^{207}\text{Pb}$  (23%),  $^{206}\text{Pb}$  (24%) et  $^{204}\text{Pb}$  (1%). Seul l'isotope 204 n'est pas radiogénique signifiant qu'il n'est pas



**Figure A-8: Abondance en % des quatre isotopes stables du plomb**

issu de la désintégration de radio-isotope ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$ ), il est donc identique depuis la formation de la Terre.

Il est possible d'exprimer de plusieurs manières la composition isotopique en plomb. Les rapports  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  et  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ou  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  sont les plus utilisés car ayant des abondances relativement importantes ils sont

simples à déterminer. Il est également possible de normaliser la composition isotopique à l'aide de l'isotope 204. La composition isotopique du plomb n'est quasiment pas affectée par le fractionnement due aux phénomènes physico-chimique (Veysseyre et al., 2001).

#### A.2.1.1 Les signatures naturelles dans l'environnement

L'étude des rapports isotopiques du Pb dans des tourbières, des sédiments ou des herbarium permet de déterminer la composante naturelle du plomb. Dans les tourbières du Pays Basque, Monna et al. (2004) ont observés que la signature antérieure à la révolution industrielle avait des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  respectivement de 1.22-1.23 et 2.06-2.07 comparable à celle rapportées par Elbaz-Poulichet en 1984 pour des sédiments estuariens (Elbaz-Poulichet et al., 1984) et en 2011 pour des sédiments de la mer Méditerranée (Elbaz-Poulichet et al., 2011) (Table A-1). Ces valeurs sont similaires à celles obtenues pour la croûte continentale (Weiss et al., 1999) montrant ainsi que les dépôts antérieur à la révolution industrielle étaient principalement d'origine crustale.

### A.2.1.2 Signatures isotopiques d'origine anthropique

Les rapports isotopiques du plomb pour les sources de type anthropique sont rapportés dans la Table A-2. Les essences avaient jusqu'à l'interdiction de leur utilisation une composition très peu radiogénique. En moyenne leur signature en France était comprise entre 1.069 et 1.115 pour le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . Des valeurs existent également pour les essences sans plomb et diesel. Geagea et al. (2008) ont mesuré la composition isotopique des essences sans plomb et du diesel à Kehl (Allemagne). Les rapports obtenus sont similaires à ceux des essences plombées utilisées par le passé et celles mesurées par Cloquet et al. (2006). Au contraire, le diesel a une composition plus radiogénique (1.1596).

Pour la composante industrielle les valeurs rapportées par la littérature sont très variables. Les émissions de plomb liées à l'incinération d'ordure ménagère semblent homogènes en termes de composition isotopique (cf. Table A-2). Leur composition varierait de 1.143 à 1.165 pour le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  en Europe de l'Ouest mais aussi dans le reste du monde (Komárek et al., 2008). Les activités industrielles montrent des variations beaucoup plus larges. Les industries non ferreuses productrices de zinc (Zn) ou de plomb (Pb) présentent de variation allant de 1.100 à 1.152 pour le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . Les industries des métaux ferreux auraient quand à elle des signatures plus radiogéniques selon Véron et al. (1999) ou ayant une signature similaire à celle des incinérateurs (Geagea et al., 2008)

**Table A-1: Rapport  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  et  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  dans différentes matrices environnementales représentative de la signature naturelle du plomb**

Lieu	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Matrice	
<b>Signature préindustrielle/Sources naturelles</b>				
Pays Basque	2.06-2.07	1.22-1.23	Tourbières	Monna et al., 2004
Gironde	2.050-2.067	1.197-1.210	Sédiments	Elbaz-Poulichet et al., 1984
Méditerranée	-	1.196-1.203	Sédiments	Elbaz-Poulichet et al., 2011
	-	1.19-1.22	Croute continentale	Weiss et al., 1999
<b>Signature actuelle/Sites ruraux</b>				
Pays Basque	2.103	1.159	Tourbières	Monna et al., 2004
Allemagne		1.141-1.143	Tourbières	Le Roux et al., 2005
		1.141-1.161	Neige	
Pyrénées	2.099	1.158	Aérosol	Grousset et al., 1994
Metz	2.099-2.116	1.148-1.157	Lichens	Cloquet et al., 2006
Alpes et vosges	2.111-2.131	1.127-1.147	Lichens	Doucet et Carignan, 2001
Vallée d'Aspe	2.090-2.127	1.131-1.184	Lichens	Veschambre et al., 2008
Vallée d'Aspe	2.090-2.121	1.138-1.171	Particules	
<b>Signature actuelle/Sites Urbains</b>				
Metz	2.105-2.13	1.129-1.152	Lichens	Cloquet et al., 2006
Pau	2.129-2.157	1.108-1.130	Lichens	Veschambre et al., 2008
Strasbourg, France	2.067-2.115	1.144-1.182	Particules	Geagea et al., 2008
Kelh, Allemagne	2.104	1.155	Particules	
Saragosse, Espagne	-	1.132-1.157	Particules 2001-2002	De la Cruz et al., 2009
	-	1.148-1.165	Particules 2003-2004	

### A.2.1.3 Signatures dans l'environnement

Les signatures isotopiques retrouvées actuellement dans l'environnement constituent un mélange de diverses sources industrielles (incinérateur, aciérie...). La mesure de la composition isotopique sur des sites éloignés permet d'apprécier le bruit de fond atmosphérique régional. Pour la zone Pyrénéenne, Grousset et al. (1994) dans des aérosols et Monna et al. (2004) dans les tourbières rapportent une composition isotopique similaire avec un  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de 1.158 et 1.159 et un  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  de 2.099 et 2.103. Dans des lichens

prélevés sur des sites ruraux proches de la ville de Metz, Cloquet et al. (2006) ont mesuré des signatures similaires (Table A-1). De même, Veschambre et al. (2008) ont mesuré les rapports isotopiques du plomb dans des lichens et des particules atmosphériques de la vallée d'Aspe. Les valeurs mesurées sont également similaires à celles obtenues dans les tourbières, les lichens et les aérosols (Cloquet et al., 2006; Doucet and Carignan, 2001; Grousset et al., 1994; Monna et al., 2004) preuves que la signature atmosphérique globale a été modifiée au cours du temps.

**Table A-2: Rapports isotopiques du plomb pour les sources anthropiques**

	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Site	
<b>Pb véhicules</b>			
Essence plombée	1.069-1.094	France	Monna et al. (1997)
Essence plombée	1.060-1.100	France	Véron et al. (1999)
Essence plombée	1.105-1.115		Roy (1996)
Essence sans plomb	1.12	France	
Essence sans plomb	1.094-1.168	France	Cloquet et al. (2006)
Diesel	1.1596		Geagea et al., 2008
Essence sans plomb	1.0898	Allemagne	
<b>Les sources industrielles</b>			
Industrie de l'acier	1.179-1.223		Véron et al. (1999)
Production Fe-Mn	1.106-1.118	France	
Fonderie Pb	1.132-1.134		
Production Zn	1.147-1.152		Franssens et al. (2004)
Production Pb-Zn	1.100-1.135	France	
Industrie acier	1.1512-1.1522	Allemagne	Geagea et al., 2008
Incinérateur	1.143-1.155	France	Monna et al. (1997)
Incinérateur	1.150-1.158	France	Carignan et al. (2005)
Incinérateur	1.154-1.157	France	Cloquet et al. (2006)
Incinérateur	1.159-1.165	France	Franssens et al. (2004)
Incinérateur	1.144-1.151	Allemagne	Geagea et al., 2008

Les valeurs des rapports isotopiques du plomb mesurées dans des environnements urbains montrent une empreinte de plus en plus radiogénique. De la Crauz et al. (2009) ont mesuré le changement de la composition isotopique du plomb entre les périodes 2001-2002 et 2003-2004 dans la ville de Saragosse. Ils ont observé une composition plus radiogénique pour les échantillons les plus récents avec une contribution des essences plombées passant de 23% à négligeable. Veschambre et al. (2008) ont mesuré la composition isotopique dans les lichens de la ville de Pau. Ils ont observé une composition variant de 1.108-1.130 manifestants la contribution des essences plombées dans le secteur. Des signatures plus récentes ont été enregistrées et montre une signature plus radiogénique reflétant la prédominance de la composante industrielle.

## A.2.2 Les isotopes du mercure : traceurs de sources et de processus dans l'environnement

### A.2.2.1 Notion de fractionnement isotopique dépendant de la masse

Le fractionnement isotopique est la variation des abondances des différents isotopes d'un élément lors d'une réaction ou d'un changement de réservoir. Les premiers travaux sur le fractionnement isotopique furent réalisés pour les éléments légers tels que le carbone, l'oxygène, le soufre, l'azote ou l'hydrogène. Ces éléments ayant une différence de masse relative défini par le rapport  $\Delta M/M$  très grande, le fractionnement résultant sera de forte amplitude et donc plus facile à mesurer. Pour exemple, la variation du fractionnement de l'azote est comprise généralement entre -15 et 20‰ (Heaton, 1986).

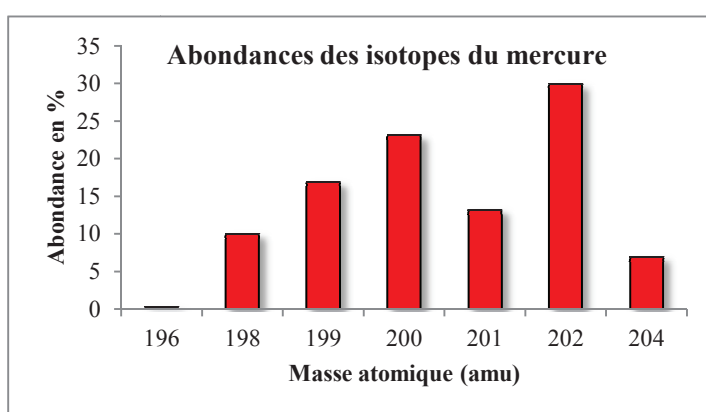


Figure A-9: Abondance des isotopes stables du mercure

Le mercure de numéro atomique 80 possède 7 isotopes stables (Figure A-9). Les abondances de chaque isotope sont les suivantes :  $^{196}\text{Hg}$  (195.96581), 0.15% ;  $^{198}\text{Hg}$  (197.96676), 9.97% ;  $^{199}\text{Hg}$  (198.96827), 16.87% ;  $^{200}\text{Hg}$  (199.96832), 23.10% ;  $^{201}\text{Hg}$  (200.97029), 13.18% ;  $^{202}\text{Hg}$  (201.97063), 29.86% ;  $^{204}\text{Hg}$  (203.97348), 6.87%.

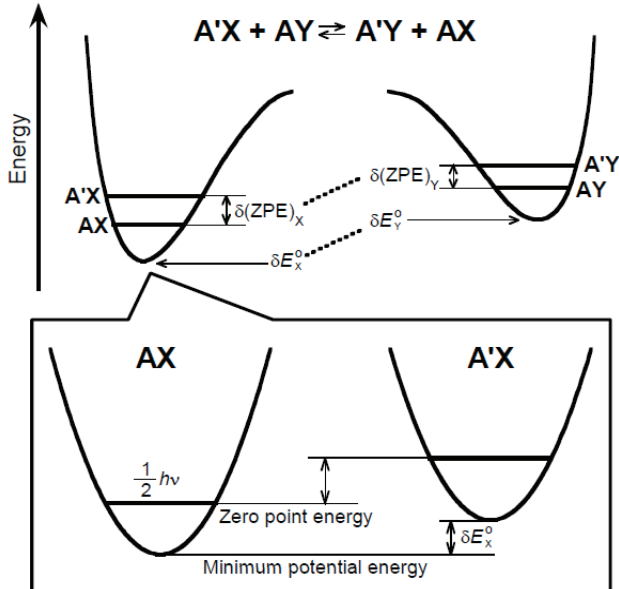


Figure A-10: Courbe de potentiel (a) d'énergie lors d'une réaction d'échange isotopique et (b) de vibration pour deux isotopes A et A' de masse différente ( $m_A > m_{A'}$ ) (Fujii et al., 2009)

Deux processus principaux sont impliqués dans le fractionnement isotopique : le fractionnement à l'équilibre (échange de deux isotopes entre deux substances) et le fractionnement cinétique (vitesse de réaction entre deux molécules, atomes ou ions distincts). Le fractionnement à l'équilibre est régi par la force des liaisons formées avec l'atome considéré. Les substances contenant les isotopes les plus lourds nécessitent pour être dissociés d'énergies vibrationnelles plus forte que celles contenant des isotopes légers (Figure

A-10). Ils forment donc des liaisons plus stables et auront tendance à être concentré dans la phase où ils forment les liaisons chimiques les plus fortes et inversement les isotopes légers seront alors libres ou formant des liaisons plus faibles dans la molécule (Urey, 1947). La différence de masse relative  $\Delta m/m$  est la principale cause des variations de fractionnement observées, les éléments légers (de masse plus faible) présenteront des variations supérieures à la dizaine de pour mille alors que les éléments lourds subiront des variations de l'ordre du pour mille. La différence de masse n'est pas le seul facteur induisant un fractionnement de ce type. La température joue également un rôle dans l'amplitude des fractionnement indiquant que plus celle-ci sera importante et plus les fractionnements seront faibles (Hoefs, 2009). Le volume nucléaire pourrait avoir également un rôle additionnel dans le fractionnement dépendant de la masse et pourrait également être source de fractionnement indépendant de la masse (Bigeleisen, 1996; Fujii et al., 2009; Schauble, 2007).

Le fractionnement cinétique est quant à lui relié à la vitesse de translation des atomes lors de processus tels que l'évaporation, la diffusion, la dissociation, l'oxydation et la réduction (Hoefs, 2009). L'énergie cinétique étant reliée à la masse des atomes, les isotopes lourds

auront tendance à rester dans la phase initiale (Schauble, 2004; Young et al., 2002). Les réactions cinétiques semblent également être susceptible d'induire un fractionnement indépendant de la masse (Buchachenko, 2004, 2001).

L'étude du fractionnement isotopique permet de comprendre les processus de transformation subit par un élément au cours de son transport et de son dépôt. Le facteur de fractionnement isotopique, noté  $\alpha$ , est un de ses outils qui permet de tracer ces processus (Young et al., 2002). Ce facteur est défini pour deux substances ou deux phases A et B par le quotient des rapports de deux isotopes dans les deux substances ou phases et est équivalent à une constante d'équilibre :

$$\alpha_{(A-B)} = \frac{R_A}{R_B}$$

Où  $R_A$  et  $R_B$  sont les rapports de deux isotopes dans les substances ou phases A et B.

#### A.2.2.2 Détermination du fractionnement dépendant de la masse

Le fractionnement dépendant de la masse, noté MDF, est représenté par la variation de la composition isotopique d'un échantillon en fonction d'un standard. La normalisation de la composition isotopique en mercure est réalisé grâce au NIST 3133 qui est une solution de mercure inorganique réalisée à partir de cinnabar (Bergquist and Blum, 2007). Il est alors possible d'exprimer la composition isotopique en Hg grâce à la notation  $\delta$  exprimée en ‰ (pour mille) :

$$\delta^{xxx/198}Hg = \left( \frac{^{xxx/198}Hg_{\text{échantillon}}}{^{xxx/198}Hg_{NIST\ 3133}} - 1 \right) * 1000$$

où xxx est l'isotope considéré. L'isotope 198 est utilisé comme référence car c'est l'isotope léger le plus abondant (le plus léger étant le 196 mais n'ayant une abondance que de 0.15‰). La littérature rapporte également des valeurs de composition isotopique normalisée sur l'isotope le plus abondant (dans le cas du Hg, le 202) comme isotope de référence. Néanmoins la notation la plus utilisée actuellement est celle normalisé par rapport à l'isotope 198. Une relation linéaire existe entre deux couples isotopiques est peut être représenté dans un diagramme tri-isotopique (Figure A-11). La pente de ces droites de fractionnement est déterminée par le coefficient  $\beta$  défini plus bas.



Toutefois, il est possible d'observer des anomalies de fractionnement. Ces anomalies ne suivent pas la loi de fractionnement dépendante de la masse et sont appelées fractionnement indépendant de la masse, noté MIF. Cette déviation est alors notée  $\Delta$  (‰) et correspond à la déviation théorique par rapport à loi de dépendance à la masse :

$$\Delta^{xxx}Hg = \delta^{xxx/198}Hg - \beta_{xxx} * \delta^{202/198}Hg$$

où  $\beta_{xxx}$  représente la valeur de dépendance à la masse théorique et cinétique ( $\beta_{xxx}^{kin}$ ) ou à l'équilibre ( $\beta_{xxx}^{eq}$ ) par rapport à l'isotope 202 et défini par (Young et al., 2002) :

$$\beta_{xxx}^{kin} = \left( \frac{\ln\left(\frac{198}{xxx}\right)}{\ln\left(\frac{198}{202}\right)} \right) \text{ ou } \beta_{xxx}^{eq} = \frac{\frac{1}{198} - \frac{1}{xxx}}{\frac{1}{198} - \frac{1}{202}}$$

Les différences entre  $\beta^{kin}$  et  $\beta^{eq}$  sont trop faibles pour pouvoir être mesuré, Bergquist et Blum (2007) recommandent des valeurs de  $\beta^{kin}$  pour les isotopes 199, 200, 201 et 204 respectivement de 0.252, 0.502, 0.752, 1.492

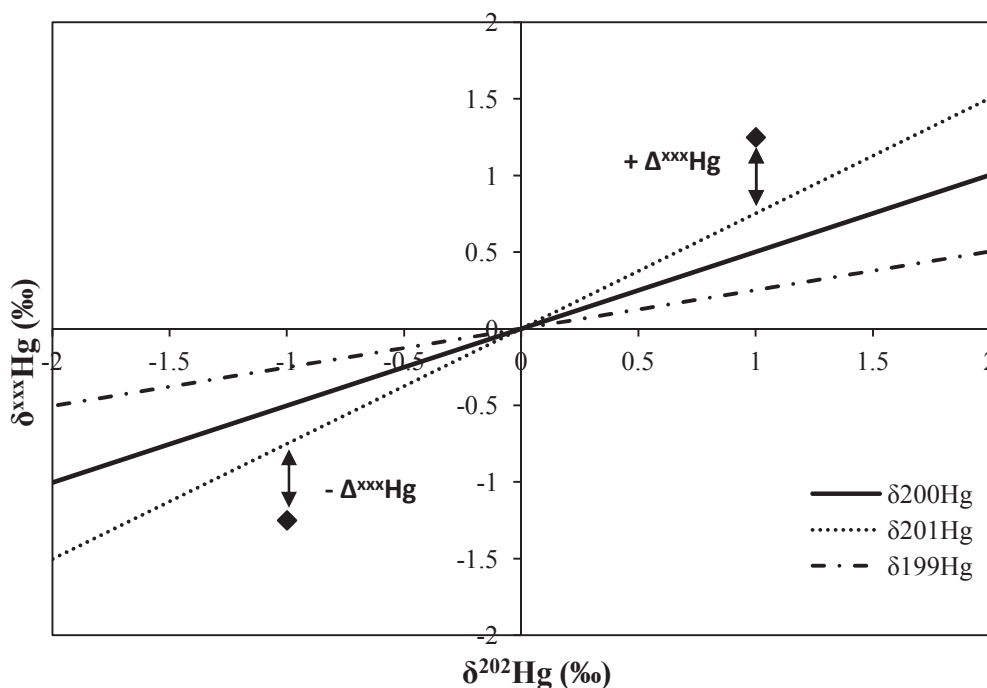


Figure A-11: Diagramme tri-isotopique représentant les  $\delta^{xxx}Hg$  en fonction de  $\delta^{202}Hg$  pour les isotopes 199, 200 et 201 du mercure. Les droites représentées ici sont les droites de fractionnement dépendant de la masse. Les  $\Delta^{xxx}Hg$  représentent l'écart à la droite de fractionnement communément appelé anomalie. Il représente le fractionnement indépendant de la masse.

Ces fractionnements indépendants de la masse sont directement calculables à l'aide des pentes des droites de fractionnement dépendant de la masse (

Figure A-11). Un échantillon quelconque présentera une anomalie positive lorsqu'il sera situé au dessus de la droite de fractionnement et négative lorsqu'il se situera en dessous.

### A.2.2.3 Mise en évidence des phénomènes de fractionnement

#### A.2.2.3.1 La photochimie

Bergquist et Blum (2007) ont conduit une étude montrant que dans les systèmes aquatiques la

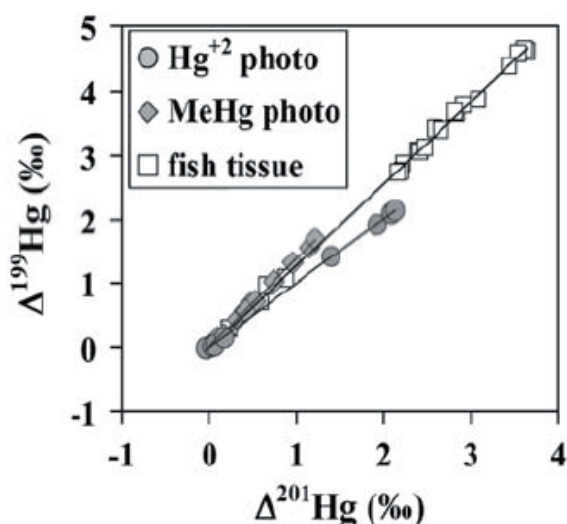


Figure A-12:  $\Delta^{199}\text{Hg}$  en fonction de  $\Delta^{201}\text{Hg}$  en ‰ observées au cours des expériences de photoréduction du Hg(II) et du MeHg. La pente reporté ici pour la réduction du Hg(II) est de 1 et pour le MeHg de 1.3 (Bergquist and Blum, 2007)

photo-réduction du Hg(II) et du méthylmercure (MeHg) par la lumière naturelle impliquait un fractionnement à la fois dépendant et indépendant de la masse. Selon la loi de fractionnement décrite plus tôt, la fraction résiduelle de Hg présentait un enrichissement des isotopes lourds par rapport aux légers laissant supposer par bilan massique que la fraction photo-réduite était enrichie en isotopes légers. De plus ils ont également mis en évidence que seuls les isotopes impairs (199 et 201)

présentaient une anomalie positive ( $\Delta^{199}\text{Hg}$  et  $\Delta^{201}\text{Hg} > 0$ ) liée au fractionnement indépendant de la masse. Ce type de fractionnement appelé « *magnetic isotope effect* » ou MIE proviendrait

de la caractéristique des isotopes impairs à posséder un spin nucléaire non-nul (+1/2 pour l'isotope 199 et +3/2 pour le 201) (Buchachenko and Ivanov, 2007; Buchachenko, 2004, 2001). Leur capacité à interagir avec les spins des électrons crée un moment magnétique dit de spin.

Zheng et Hintelmann (2009) ont confirmé cette hypothèse en réalisant une étude dans des eaux naturelles en présence de matière organique à des teneurs proches de celles retrouvées

dans l'environnement. Ils ont montré que le Hg produit, en l'occurrence du Hg élémentaire ( $\text{Hg}^0$ ) était enrichi en isotopes légers.

Néanmoins lors de cette étude, les rapports  $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  pour la photo-réduction du Hg étaient compris entre 1.2 et 1.3 suggérant un effet de la matière organique sur les processus de fractionnement du Hg. Pour déterminer l'influence de la matière organique sur les facteurs de fractionnement du Hg, Zheng and Hintelmann (2010a) ont montré que le type de matière organique mise en jeu lors des processus de photo-réduction pouvait induire un changement de signe de l'anomalie pour la fraction résiduelle et produite signifiant une accumulation des isotopes impairs dans le  $\text{Hg}^0$  produit. Ils ont également mis en évidence que la photo-réduction du Hg pouvait être une combinaison de MIE et de NFS ou «*nuclear field shift*» fractionnement lié au rayon de charge des noyaux.

Sherman et al. (2010) ont également mis en évidence des phénomènes de fractionnement indépendant de la masse lors de l'exposition de Hg(II) contenue dans le neige à de la lumière naturelle. Le rapport  $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  obtenu était de 1.07 montrant que le MIE était responsable du MIF. Cependant, le Hg(0) produit était enrichi en isotopes impairs suggérant un MIE inversé similaire à celui rapporté par Zheng and Hintelmann (2010a) vraisemblablement lié à la quantité d'halogènes se trouvant dans le milieu.

#### A.2.2.3.2 Le « *nuclear field shift* » ou NFS

Le NFS est un type de fractionnement qui aurait la caractéristique de concentrer les isotopes lourds dans la phase présentant le degré d'oxydation le plus important et être plus important pour le  $^{199}\text{Hg}$  que pour le  $^{201}\text{Hg}$  (Schauble, 2007). Ce phénomène présente des rapports  $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  pouvant varier de 1.6 à 2.5. Une étude d'évaporation de Hg à l'équilibre a montré que ce rapport était proche de 2.5 (Estrade et al., 2009). Néanmoins dans des conditions dynamiques pouvant induire un fractionnement cinétique, ce rapport serait inférieur et tendrait vers  $1.2 \pm 0.4$ , similaire à ceux observé par Bergquist et Blum (2007). (Wiederhold et al., 2010) ont rapporté que pour des réactions en condition d'équilibre, la complexation du Hg(II) avec des thiols (-SH) impliquée un rapport de  $1.54 \pm 0.22$ . Ghosh et al. (2013) ont récemment reproduit l'expérience conduite par Estrade et al. (2009) et étudié le fractionnement lors de l'évaporation de mercure liquide. Ils présentent des rapports de  $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  de  $1.59 \pm 0.05$  confirmant les observations réalisés par Zheng et Hintelmann

(2010b) reportant un rapport de  $1.61 \pm 0.06$  pour des réactions cinétiques de réduction de Hg(II) non exposé à la lumière.

#### *A.2.2.3.3 Fractionnement indépendant de la masse des isotopes pairs du Hg*

Les isotopes impairs du Hg ne sont pas les seuls à présenter des fractionnement indépendant de la masse. Il semblerait que les isotopes pairs du Hg puissent également présenter une anomalie de fractionnement. Pour l'instant, ils n'ont été observés que dans le compartiment atmosphérique.

Dans les précipitations collectées en Amérique du Nord, des fractionnements indépendants de la masse sur l'isotope 200 du Hg ( $\Delta^{200}\text{Hg}$ ) ont été mis en évidence (Gratz et al., 2010; Sherman et al., 2012) pouvant atteindre +0.25‰. Ces fractionnements ne pouvant pas venir du MIE, les isotopes pairs n'ayant ni de moment magnétique nucléaire, ni de spin nucléaire, ils pourraient provenir du volume nucléaire (NVE). Le MIF sur le  $^{200}\text{Hg}$  a été également observé par Chen et al. (2012) dans des précipitations collectés au Canada. Les valeurs observées étaient comprises entre -0.29 et 1.24‰ bien supérieure à celles précédemment observées. Les auteurs ont émis l'hypothèse que cette anomalie était produite dans l'atmosphère dérivant de réaction de transformations du Hg(0) en Hg(II) impliquant l'ozone et la lumière. Enfin plus récemment Demers et al. (2013) ont également observé un MIF pour le  $^{200}\text{Hg}$  mais également sur l'isotope  $^{204}\text{Hg}$  dans des précipitations et de échantillons de Hg gazeux. Il est à noter qu'ils ont obtenues un  $\Delta^{200}\text{Hg}$  négatif pour le Hg(0) et un  $\Delta^{204}\text{Hg}$  négatif complémentaire. Dans les précipitations le  $\Delta^{200}\text{Hg}$  mesuré était positif et le  $\Delta^{204}\text{Hg}$  négatif. Récemment Mead et al. (2013) lors d'une étude sur le fractionnement du Hg dans les lampes à fluorescence, ont mis en évidence de forts fractionnement pour les isotopes pairs du Hg ( $\Delta^{200}\text{Hg}$  de -10.7 à 0.24‰ et  $\Delta^{204}\text{Hg}$  de -0.43 à 27.6‰). Ils ont supposé un fractionnement induit par photo-excitation des isotopes du Hg, le « *self-shielding* ». Déjà connu pour les isotopes de l'oxygène il provoquerait un appauvrissement en isotopes les moins abondants.

Pour l'instant peu de choses sont connues sur le fractionnement des isotopes pairs du Hg mais ces données ouvrent la voie afin de mieux comprendre les fractionnements isotopiques du Hg dans l'atmosphère.

#### *A.2.2.3.4 Les fractionnements d'origine biologique*

Les fractionnements d'origine biologique sont connus pour être dépendant de la masse (Hoefs, 2009). Pour le mercure, ces fractionnements ont principalement été étudiés dans les microorganismes lors des réactions de réduction (réduction de Hg(II), méthylation et déméthylation). Des travaux sur les bactéries ont mis en avant que les bactéries résistantes au mercure, possédant une enzyme appelé MerA (mercuric reductase), lors de la réduction du Hg(II) en Hg<sup>0</sup> provoquait un fractionnement dépendant de la masse compris entre -1.3 et -2.0‰ pour l'isotope 202 notant un enrichissement en isotopes lourds du Hg(II) (Kritee et al., 2007). Les bactéries ne possédant pas cette enzyme, donc non résistantes à de fortes concentrations en mercure, induirait également un fractionnement de même amplitude que les bactéries résistantes (Kritee et al., 2008). Cependant aucun fractionnement indépendant de la masse n'a été identifié. De plus, la réduction du MeHg induirait un fractionnement de plus faible amplitude que lors de la réduction de Hg(II) ou que la photodégradation du MeHg (Kritee et al., 2009). Rodríguez-González et al. (2009) ont confirmé l'absence de MIF lors la méthylation du Hg par une bactérie sulfato-réductrice. Néanmoins ils ont rapporté des fractionnements dépendant de la masse supérieurs comparés aux autres réactions de méthylation.

L'incorporation du mercure à l'intérieur d'une plante provoquerait également des fractionnements dépendant de la masse. Par exemple, Yin et al. (2013) ont réalisé une étude sur le fractionnement isotopique du Hg dans des plants de riz dans la région mercurifère de Wanshan. Ils ont mis en évidence la présence d'un fractionnement dépendant de la masse du Hg de plus de 1‰ lors du transfert de celui-ci dans les différentes parties de la plante mais aussi lors de l'absorption du Hg atmosphérique par les feuilles. Demers et al. (2013) ont également observé un fractionnement dépendant de la masse lors de l'incorporation du Hg atmosphérique dans les feuilles d'arbre de forêts des grands lacs. L'amplitude de fractionnement observée d'environ -2.89‰ est bien supérieure à celle rapportée par Yin et al. (2013).

#### **A.2.2.4 Variation de la composition isotopique du Hg dans l'environnement**

Les fractionnements dépendant et indépendant de la masse mesurée dans les échantillons environnementaux permettent de caractériser différents processus mais également de tracer les sources de contaminations dans l'environnement. Les variations observées sur le MDF dans l'environnement montre jusqu'à maintenant des valeurs allant de -4.6‰ jusqu'à +3‰. Les variations relevées sur le MIF montrent quant à elle une plus forte amplitude jusqu'à 12‰

allant de -5‰ à +6.5‰. La Figure A-13 représente les variations de ces fractionnements recensés par Sonke (2011) et Yin et al. (2010a).

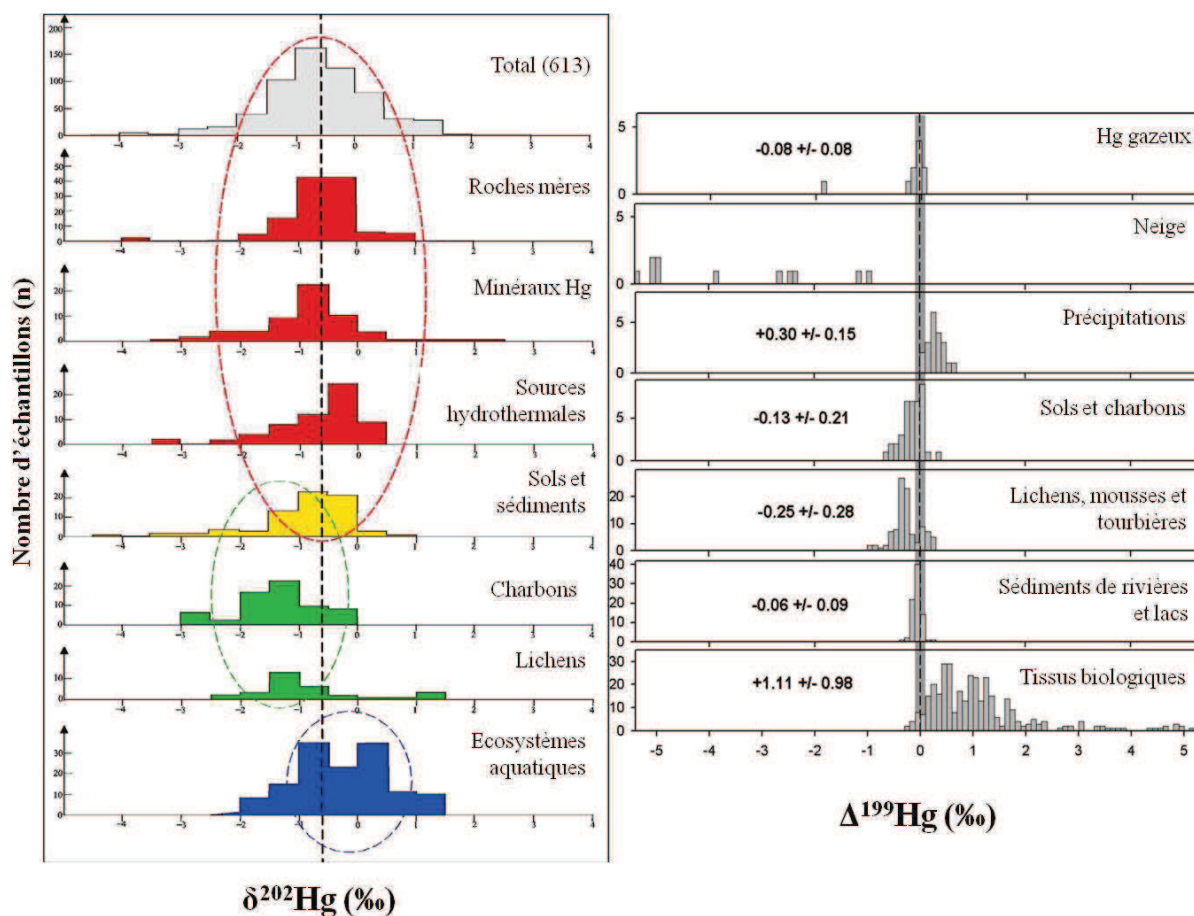


Figure A-13 : Variation de la composition isotopique en  $\delta^{202}\text{Hg}$  pour le MDF (Yin et al., 2010b) et en  $\Delta^{199}\text{Hg}$  pour le MIF (Sonke, 2011) rapportés dans des échantillons naturels.

#### A.2.2.4.1 Les milieux aquatiques

La mesure de la composition isotopique du Hg dans les systèmes aquatiques permet d'identifier les transformations telles que la photoréduction, la méthylation, la déméthylation du Hg mais aussi sa bioaccumulation dans les réseaux trophiques. Ainsi, plusieurs études se sont intéressées à la composition isotopique du Hg dans les poissons et les différents organismes de la chaîne trophique (Bergquist and Blum, 2007; Gantner et al., 2009; Gehrke et al., 2011; Jackson et al., 2008; Laffont et al., 2009; Perrot et al., 2012, 2010; Point et al., 2011; Senn et al., 2010). Ces études montrent que la signature du Hg accumulé dans les poissons présentent de fortes variations de MIF pouvant atteindre 6.65‰ (Perrot et al., 2012),

ainsi que fortes amplitudes de MDF aussi bien négatif que positif. Entre chaque maillon de la chaîne trophique, les variations de MDF sont comprises entre 1 et 2‰ indiquant un fractionnement au cours de la bioaccumulation du MeHg provoquant un enrichissement en isotopes lourds du Hg (Jackson et al., 2008; Laffont et al., 2011, 2009). Le  $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  retrouvé dans les poissons est proche de 1.3 correspondant au MeHg résiduel ayant subi une réaction de photoréduction dans le milieu aquatique (Bergquist and Blum, 2007).

#### *A.2.2.4.2 Les réservoirs géologiques*

La composition isotopique dans les roches, le charbon ou les minéraux est caractérisée par un MIF relativement faible ou proche de zéro mais présente de fortes variations de MDF. Le charbon provenant de différentes zones géographiques présente des compositions isotopiques distinctes avec des variations de  $\delta^{202}\text{Hg}$  de 3‰ et de  $\Delta^{199}\text{Hg}$  de 1‰ dépendant également de leur âge de formation (Biswas et al., 2008a; Leticariu et al., 2011; Sun et al., 2013). Le minerai de cinabre (HgS) provenant de la mine d'Almadén présente un MDF allant de -1.73‰ à 0.15‰ selon le type de minerai dans lequel il se trouve (quartzite, pyrite...) avec un MIF proche de zéro (Gray et al., 2013a; Stetson et al., 2009). Ces variations proviendraient des différents processus hydrothermaux générant le cinabre sur la zone d'Almadén. Le cinabre en provenance de la mine de New Idria présente une composition isotopique similaire à celle d'Almadén (Hintelmann and Lu, 2003; Smith et al., 2008, 2005; Wiederhold et al., 2013) et à celle de la mine de Wanshan en Chine (Yin et al., 2013a).

Dans les roches issus des systèmes hydrothermaux, le Hg présente des variations de composition isotopique significatives ( $-3.8\text{‰} < \delta^{202}\text{Hg} < 1\text{‰}$ ) mais très peu de MIF (Sherman et al., 2009; Smith et al., 2008, 2005; Stetson et al., 2009). Les variations isotopiques observées dans ces roches pourraient provenir de la volatilisation du Hg ou de réaction d'oxydo-réduction. La signature du Hg dans les phases gazeuses et particulaires issues d'un système volcanique ne présente pas de MIF mais présentent de forte variations de MDF, la phase particulaire étant enrichis en isotopes lourds du Hg (-1.74 à -0.11‰) (Sonke et al., 2008; Zambardi et al., 2009).

#### *A.2.2.4.3 Les dépôts atmosphériques*



Plusieurs études se sont intéressées à la composition isotopique du Hg atmosphérique (Demers et al., 2013; Gratz et al., 2010; Rolison et al., 2013a; Sherman et al., 2012, 2010; Yin et al., 2013a). La plupart de ces études rapportent une anomalie négative pour le Hg gazeux et positive dans les précipitations alors que le MDF semble variable.

Une étude réalisée en 2010 a mesuré la composition isotopique du Hg en phase vapeur et dans les précipitations au niveau des grands lacs américains (Gratz et al., 2010). Les auteurs ont rapporté des valeurs de Hg gazeux enrichis en isotopes lourds ( $\delta^{202}\text{Hg} = -0.59$  à  $-0.43\text{‰}$ ) comparées aux précipitations ( $\delta^{202}\text{Hg} = -0.79$  à  $0.18\text{‰}$ ). Le MIF quant à lui présentait des valeurs négatives dans la phase vapeur ( $\Delta^{199}\text{Hg} = -0.21\text{‰}$  à  $-0.06\text{‰}$ ) et positif dans les précipitations ( $\Delta^{199}\text{Hg} = 0.04$  à  $0.54\text{‰}$ ). De plus les auteurs rapportent un MIF sur l'isotope  $^{200}\text{Hg}$  dans les précipitations pouvant aller jusqu'à  $0.25\text{‰}$  représentatif des différents processus de fractionnement subit par le Hg dans l'atmosphère. D'autres études ont été réalisées afin de mesurer la composition isotopique du Hg dans l'atmosphère. Dans les neiges de l'Alaska, le MIF présentait des valeurs de plus en plus négative en fonction de la profondeur, la neige fraîche ayant un  $\Delta^{199}\text{Hg}$  de  $-1\text{‰}$  et allant jusqu'à  $-5.52\text{‰}$  pour la neige la plus profonde montrant un fractionnement du Hg au cours de son évaporation (Sherman et al., 2010). Le Hg en phase gazeuse avait un MIF de faible amplitude compris entre  $-0.2$  et  $0\text{‰}$ . Dans les précipitations de Floride, Sherman et al. (2012) ont mesuré un MIF positif ( $\Delta^{199}\text{Hg} = 0.15 \pm 0.25\text{‰}$ ) et un MDF proche de zéro ( $\delta^{202}\text{Hg} = 0.07 \pm 0.17\text{‰}$ ) similaire aux valeurs rapportées par Gratz et al. (2010). Demers et al. (2013) rapporte également des valeurs de  $\delta^{202}\text{Hg}$  dans les précipitations de  $-0.74$  à  $0.03\text{‰}$  et un MIF compris entre  $0.16$  et  $0.82\text{‰}$ . Ils ont également effectué des mesures de Hg gazeux et rapportent un MDF positif ( $0.48$  à  $0.93\text{‰}$ ) et un MDF négatif ( $-0.21$  à  $-0.15\text{‰}$ ). Rolison et al. (2013) ont quant à eux mesuré la composition isotopique des différentes espèces de Hg atmosphérique (GEM, RGM et  $\text{Hg}_p$ ) dans un environnement côtier. Ils ont rapportés que les différentes espèces de Hg présentaient des différences tant sur le MIF que sur le MDF pouvant permettre de différencier chacune de ces espèces lors de leur déposition. Le  $\delta^{202}\text{Hg}$  observé pour le GEM, RGM et  $\text{Hg}_p$  étaient respectivement de  $-3.88$  à  $-0.33\text{‰}$ ,  $+0.51$  à  $+1.61\text{‰}$  et  $-1.61$  à  $-0.12\text{‰}$  et les valeurs mesurées pour le GEM sont plus négatives que celles reportées précédemment.

D'une manière globale, il est intéressant de remarquer que le MIF permet de différencier le type de dépôt de Hg, le  $\text{Hg}(0)$  présentant des anomalies négatives et le Hg réactif des



anomalies proche de zéro ou positive selon que l'on regarde les précipitations ou sa spéciation dans l'atmosphère.

#### *A.2.2.4.4 Les récepteurs atmosphériques*

Les environnements susceptibles d'enregistrer la signature atmosphérique du Hg sont les sols, les sédiments, les tourbes et les lichens (Biswas et al., 2008b; Blum et al., 2012; Carignan et al., 2009a; Demers et al., 2013; Estrade et al., 2011, 2010a; Ghosh et al., 2008; Jackson et al., 2008; Sonke et al., 2010). Ces récepteurs de la déposition atmosphérique présentent des anomalies généralement négatives combinées à des  $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  proche de 1 (MIE) suggérant une déposition de Hg(0) provenant de la réduction du Hg(II) dans les milieux aquatiques (Bergquist and Blum, 2009; Carignan et al., 2009a; Ghosh et al., 2008; Sherman et al., 2010). Les sols sont généralement caractérisés par des MDF très négatif avec un MIF proche de zéro ou négatif (Biswas et al., 2008a; Demers et al., 2013; Estrade et al., 2011). De même les sédiments présentent des variations de MDF de l'ordre de 5‰ et de faibles variations du MIF.

Les lichens semblent intégrer la signature du Hg gazeux et présentent des variations du MDF allant de -2.66 à +1.5‰ et du MIF de -1 à +0.33‰ (Blum et al., 2012; Carignan et al., 2009b; Estrade et al., 2010a; Yin et al., 2013a). Peu de choses sont connues sur le fractionnement potentiel des isotopes du Hg lors de l'accumulation de celui-ci dans les lichens. Une étude menée sur la zone minière de Wanshan en Chine a néanmoins mis en évidence que la signature isotopique du Hg dans les lichens était similaire à celle mesurée pour le Hg(0) (Yin et al., 2013a)

#### **A.2.2.5 Traçage isotopique des sources de contaminations**

La première étude à s'être intéressé au traçage de source de contamination de mercure a été réalisée dans des sédiments très contaminés proche de la mine d'Idrija en Slovénie, deuxième plus grande mine de mercure (Foucher and Hintelmann, 2009). Les auteurs ont montré que la signature de la source de contamination était conservée dans les différents effluents de la rivière lors du transport des sédiments jusqu'au golfe de Trieste. D'autre étude réalisée dans différents proxys comme les sols, les sédiments ou les lichens ont confirmé le potentiel des

isotopes du Hg afin de tracer les sources de contaminations (Blum et al., 2012; Estrade et al., 2011, 2010a; Feng et al., 2010; Foucher et al., 2013; Mil-Homens et al., 2013a; Sonke et al., 2010; Yin et al., 2013a). Perrot et al. (2010) ont également montré qu'il était possible de tracer les sources de contaminations dans les poissons de lacs contaminés. Ils ont observé que les poissons en aval du lac Baikal ayant la plus forte concentration en Hg avaient la même signature que les sédiments dans lesquels le Hg d'origine anthropique s'était déposé.

La signature isotopique du Hg dans les sédiments et les sols a permis de tracer différentes sources de contamination telles que la contamination minière (Feng et al., 2010; Foucher and Hintelmann, 2009; Gehrke et al., 2011; Sonke et al., 2010), la production de métaux non-ferreux (Estrade et al., 2011; Ma et al., 2013) ou encore la combustion de charbon (Jackson and Muir, 2012). Gray et al. (2013) et Mil-Homens et al. (2013) ont combiné la signature isotopique du Pb et du Hg dans des carottes de sédiments et ont confirmé grâce aux compositions isotopiques que l'enrichissement en Pb et Hg dans ces sédiments était d'origine anthropique.

Les isotopes du Hg dans les lichens ont montré le même potentiel afin de tracer ces sources de contamination. Dans leur étude sur des lichens prélevés dans la ville de Metz, Estrade et al. (2010) ont mesuré la signature isotopique dans des zones urbaine, industrielle et rurale. Ils ont mis en évidence que les lichens proche de source industrielle avaient une composition isotopique différente des lichens prélevés en zone urbaine suggérant deux sources distinctes de contamination ayant un MIF proche de zéro et un MDF distinct. Ils ont également mis en évidence que selon la zone de prélèvement, l'anomalie mesurée dans les lichens était différente suggérant un mélange de source entre un pôle anthropique ayant une anomalie proche de zéro et le réservoir atmosphérique global avec une anomalie négative. Blum et al. (2012) ont également utilisé les lichens comme proxy de la contamination atmosphérique dans une région riche en sable bitumineux en Alberta (Canada). Contrairement à Estrade et al. (2010), ils n'ont pas observés de variations de MDF, similaire à la composition isotopique mesurée dans les sables de la zone, et ont également mis en évidence de fortes variations de MIF. Les lichens collectés à une distance supérieure à 25 km présentaient un MIF négatif contrairement aux lichens collectés proche du complexe industriel pouvant atteindre des valeurs de +0.33‰ pour les plus proches d'entre eux. Afin d'expliquer ces anomalies positives mesurées dans les lichens, les auteurs ont proposé un mécanisme de photoréduction impliquant des ligands sulfurés et non sulfurés. Le complexe industriel émettant du dioxyde

soufre dans l'atmosphère, les ligands non-sulfurés seraient privilégiés induisant un MIF positif après complexation du mercure réactif avec ces ligands.

L'influence des sources de contamination atmosphérique implique généralement un enrichissement en isotopes lourds. Néanmoins, Sherman et al. (2012) ont mesurés la composition isotopique du Hg dans des précipitations collectées proche d'une centrale à charbon en Floride. Ils ont observé de fort MDF négatif (jusqu'à -4.37%) différent du bruit de fond régional ainsi qu'un MIF différent des charbons utilisés. Pour expliquer ce fort fractionnement, les auteurs ont suggéré que l'efficacité d'élimination du Hg des gaz de combustion et des transformations dans les nuages pourraient être à l'origine des différences de fractionnement observées. (Sun et al., 2013) ont étudié le fractionnement des isotopes du Hg dans six chaudières des deux plus importantes centrales électriques chinoises utilisant du charbon. Les cendres volantes et le gypse présentaient un enrichissement en isotopes léger du Hg. Ils ont également déterminé la composition isotopique des émissions potentielles de mercure des cheminées et ont conclu à un enrichissement en isotopes lourd (~0.3‰) et suggèrent que les espèces réactives du Hg pourraient potentiellement être enrichis en isotopes légers.

### A.3 Présentation de la zone d'étude

#### A.3.1 Les Pyrénées-Atlantiques

##### A.3.1.1 Un territoire hétérogène

Le département des Pyrénées-Atlantiques, situé dans le Sud-Ouest de la France, est un territoire hétérogène présentant une forte diversité des activités. Le département, d'une superficie de 7645 km<sup>2</sup> et d'une population de 653 515 habitants (85 habitants au km<sup>2</sup>) présente une forte variation d'altitude de près de 3000m entre le point le plus bas et le plus élevé du territoire. Les deux principales communautés d'agglomération qui sont autour de la ville de Pau la PPP (Pau Porte des Pyrénées) et autour de la ville de Bayonne l'ACBA (Agglomération Côte Basque-Adour) représentent à elles seules environ 42% de la population du département.

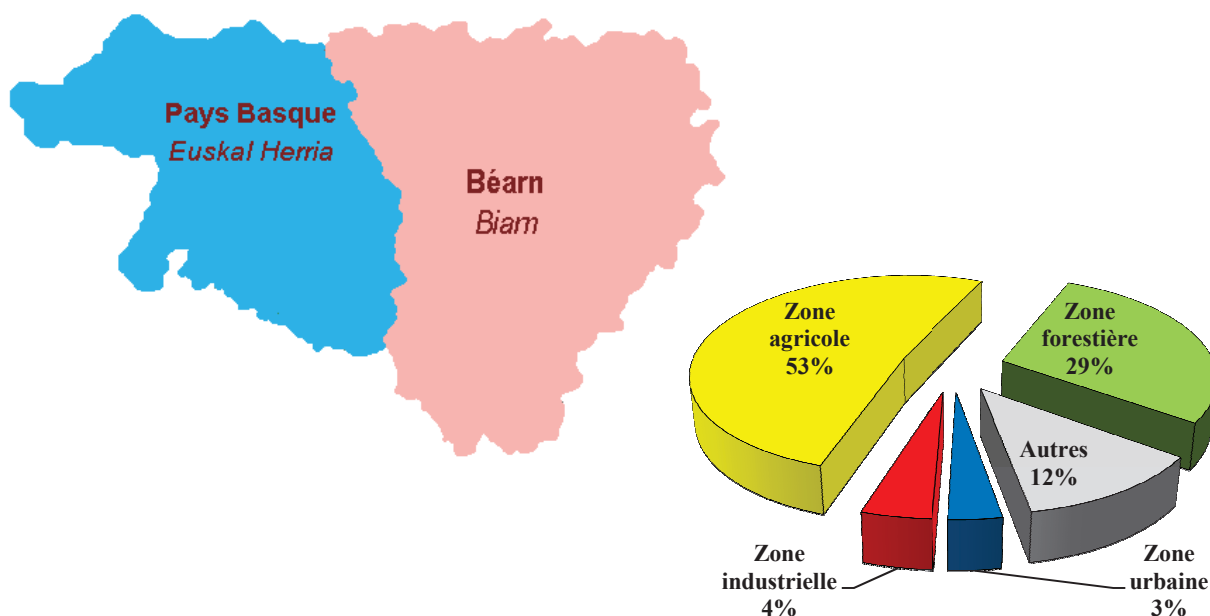


Figure A-14 : Répartition des différentes zones sur le département des Pyrénées-Atlantiques

Les quatre principales zones d'occupations des sols que l'on retrouve sur le territoire sont les zones urbaines, les zones industrielles et commerciales, les zones agricoles et enfin les zones

forestières. Les zones urbaines sur le territoire couvrent 254 km<sup>2</sup> soit 3.3% du territoire les zones industrielles 34 km<sup>2</sup> soit 4.4%. Ce sont les zones agricoles et forestières qui sont prépondérante sur le territoire avec respectivement 3939 et 2187 km<sup>2</sup> soit 51.5 et 28.6%. Le reste du territoire est principalement représenté par les montagnes.

Dans la suite de ce travail, le département sera divisé en deux parties distinctes l'une appelée Béarn représentant la partie Est du territoire et l'autre communément appelé le Pays Basque à l'Ouest. Les dénominations adoptées ici viennent pour le Béarn de l'ancien état souverain et province française et pour le Pays Basque qui est la réunion de trois provinces basques, la Soule, la Basse-Navarre et le Labourd.

### **A.3.1.2 Climat**

Les Pyrénées-Atlantiques sont influencées par des masses d'air provenant du sud-ouest (40%) ayant transité par l'Afrique de l'ouest, le Portugal ou l'Espagne, nord-ouest (36%) originaire de l'océan Atlantique, nord-est (20%) d'origine continentale et enfin sud-est (4%) d'origine méditerranéenne. Les précipitations moyennes sur le département s'échelonnent entre 1000 et 1500 mm/an.

### **A.3.1.3 L'activité industrielle**

Sur le département, l'activité industrielle est concentrée essentiellement sur le Béarn avec en tête le bassin de Lacq comprenant des activités comme le traitement d'hydrocarbures et des gaz et de la chimie. Les émissions en métaux lourds sur la zone de Lacq sont très faibles et proche du bruit de fond naturel (AirAq, 2008). On retrouve également un incinérateur d'ordure ménagère sur la commune de Lescar à l'ouest de Pau. Sur le Pays Basque, la principale zone d'activité se trouve sur la commune de Boucau (nord-ouest du Pays Basque) sur laquelle l'on retrouve l'entreprise Celsa France spécialisée dans la production de billettes d'acier issu de recyclage des métaux.

De ces différentes activités répertoriées ci-dessus seule l'entreprise Celsa émet de très grande quantité de métaux à l'atmosphère (Ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie, 2013). Les rejets atmosphérique de métaux de l'aciérie sont très variables et dépendent notamment de la provenance des métaux utilisés. Néanmoins sur la période 2007-2010, la tendance est à la diminution pour le cadmium, le cobalt et le plomb (Table A-3). Au contraire les émissions atmosphériques de mercure étaient les plus fortes en 2010 avec 155 kg/an. Entre les années 2010 et 2011 on constate une nette augmentation des émissions de métaux à l'atmosphère.

Outre les activités industrielles, le département est également sujet aux émissions liées au trafic routier notamment avec l'autoroute A64 reliant Toulouse à la côte Basque mais également avec les réseaux secondaires faisant la jonction entre la France et l'Espagne (Veschambre, 2006). Les centres urbains sont également soumis aux pollutions atmosphériques notamment par l'utilisation de chauffage individuel, les transports routiers...

De plus les activités agricoles peuvent être des sources de contamination et notamment les feux de biomasse (écobuage) fréquents sur le piémont pyrénéen.

**Table A-3: Emissions atmosphériques de métaux et autres composés en kg/an de l'aciérie Celsa France sur la période de 2007 à 2011 recensées par le Ministère de l'écologie et du développement durable**

Polluant	Unité	2007	2008	2009	2010	2011
Antimoine et ses composés (Sb)	kg/an	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	27
Arsenic et ses composés (As)	kg/an	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	43
Cadmium et ses composés (Cd)	kg/an	28	15	12	12	30
Chrome et ses composés (Cr)	kg/an	n.d.	n.d.	284	255	485
CO2 Total (CO2 d'origine biomasse et non biomasse)	t/an	65 500	73 700	44 400	n.d.	29 700
Cobalt et ses composés (Co)	kg/an	n.d.	n.d.	16	9,3	101
Composés organiques volatils non méthaniques (COVNM)	kg/an	n.d.	n.d.	n.d.	60 400	45 800
Cuivre et ses composés (Cu)	kg/an	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	716
Dioxines et furanes (PCDD + PCDF) (exprimés en iTeq)	g/an	n.d.	0,79	0,11	n.d.	0,90
Manganèse et ses composés (Mn)	kg/an	424	221	n.d.	n.d.	537
Mercure et ses composés (Hg)	kg/an	n.d.	n.d.	40	155	25
Nickel et ses composés (Ni)	kg/an	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	288
Oxydes d'azote (NOx - NO + NO2) (en eq. NO2)	kg/an	103 000	207 000	n.d.	n.d.	n.d.
Plomb et ses composés (Pb)	kg/an	2 220	753	n.d.	517	1 340
Poussières totales (TSP)	kg/an	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Thallium et ses composés	kg/an	n.d.	n.d.	n.d.	50	54
Vanadium et ses composés	kg/an	n.d.	n.d.	2,0	23	24
Zinc et ses composés (Zn)	kg/an	10 600	2 280	4 440	4 730	12 400

En résumé, la zone industrielle du Pays Basque semble être la zone la plus fortement soumise à des pollutions d'origine anthropiques. Une station de mesure atmosphérique positionnée à proximité du site industriel de l'aciérie montre que les concentrations atmosphériques moyennes de plomb dans les particules étaient de  $31.5 \text{ ng/m}^3$  pour l'année 2011 et durant l'année des pics de concentrations de  $102.4 \text{ ng/m}^3$  peuvent être atteints (AirAq, 2011). Les concentrations mesurées sur la ville de Pau en 2007 et dans la zone de l'ACBA montrent des concentrations en plomb dans les particules plus faibles de respectivement  $10.1$  et  $16.0 \text{ ng/m}^3$  (AirAq, 2007)

### A.3.2 La forêt d'Iraty

Les zones montagneuses sont extrêmement sensibles aux évolutions environnementales qu'elles soient liées au changement climatique, à l'action anthropiques ou aux dépôts atmosphériques dus au transport longue distance et aux émissions locales.

La forêt d'Iraty est située dans les Pyrénées-Atlantiques au sud du Pays Basque à cheval sur la frontière franco-espagnole. C'est une forêt de 17300 hectares composées à 90% de hêtres ce qui fait d'elle la plus grande hêtraie d'Europe. Les activités humaines répertoriées dans le secteur de la forêt d'Iraty sont la sylviculture, l'élevage et le tourisme.



Figure A-15: Ecobuage dans la zone d'Iraty

Dans cette zone l'écobuage est régulier entraînant parfois des incendies de grande ampleur comme en 2002. L'écobuage est une pratique agricole consistant à brûler les végétaux. Il

permet notamment d'entretenir et de régénérer les pâturages utilisés pour l'élevage. Il est généralement pratiqué au cours de l'hiver entre novembre et fin mars.

Les feux d'écobuage sont recensés lorsque la surface totale brûlée excède les 100 hectares. Sur la période de 1996 à 2006, 11 feux ont dépassé les cents hectares dont 10 au cours de l'année 2002. Depuis 1999, on observe une diminution du nombre de départ de feu sur le massif pyrénéen ainsi que des surfaces de forêt incendiées (Figure A-16).

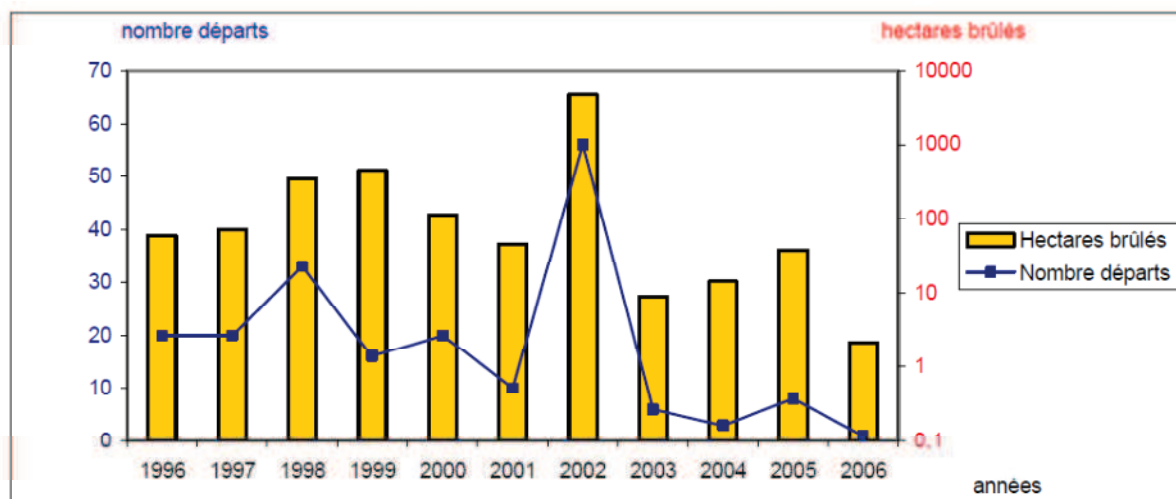


Figure A-16: Evolution du nombre de feux et des surfaces de forêt incendiées en l'année 1996 et l'année 2006 (Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, 2008)

Hormis le cas particulier de l'année 2002, la zone de la forêt d'Iraty est soumise à des écobuages réguliers ne dépassant pas les 100 hectares brûlés par an. En 2002, la surface de feu incendiée était d'environ 3900 hectares.

### A.3.3 La zone mercurifère d'Almadén

Les mines d'Almadén situées dans le sud-ouest de la province de la Ciudad-Real en Espagne font partis des deux plus grands sites d'extraction du mercure (Figure A-17) dans le monde.





**Figure A-17 : Four de Bustamante utilisés pour l'extraction du mercure**

Elles sont composées de différents gisements : Almadén, las Cuevas, Nueva Concepcion, Vieja Concepcion et Nuevo Entredicho L'exploitation du minerai de cinabre issu de ces mines a duré pendant plus de 2000 ans et ont servi à produire autour de 250000 tonnes de mercure représentant environ le tiers du mercure utilisé dans le monde. Les mines d'Almadén ont fermées en mai 2002 et la production de Hg à partir des stocks de minerai s'est terminée en février 2004. La zone minière, inscrit au patrimoine mondial de l'Unesco, a été convertie en parc minier permettant de visiter les mines et les installations utilisées pour la production du Hg.

Les activités minières dans la région ont eu un fort impact sur l'environnement local mais également pour les écosystèmes adjacents.

#### **A.4 Présentation et objectifs du travail de recherche**

Ce travail de recherche a été effectué au sein du LCABIE (Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement) faisant partie d'une unité mixte de recherche (UMR 5254 – IPREM) entre l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA) et le CNRS.. Ce travail a été dirigé par Mr David Amouroux et Mr Olivier Donard et a été réalisé en étroite collaboration avec Mlle Gaëlle Deletraz du laboratoire Société Environnement et Territoire (SET – UMR 5603) pour l'établissement d'un échantillonnage intégré et la réalisation des cartographies et de spatialisation. Ce travail est divisé en quatre parties, la première étant une présentation des outils mis en œuvre au cours de cette étude, le reste correspondant chacune à une publication en préparation.

Le chapitre B décrit la méthodologie employée lors de l'établissement de la stratégie d'échantillonnage et également des techniques analytiques employées pour la mesure des concentrations et des compositions isotopiques dans les échantillons environnementaux collectés au cours de ce travail.

Le chapitre C sera consacré à l'étude des concentrations en mercure, plomb, cuivre et cadmium dans des lichens épiphytes collectés sur le département des Pyrénées-Atlantiques et permettra de mettre en avant l'apport qualitatif de la mise en place d'un échantillonnage intégré afin d'évaluer la distribution géographique de la contamination atmosphérique sur l'ensemble d'un territoire. Le but de ce chapitre est de montrer l'intérêt de l'outil SIG (système d'information géographique) dans l'établissement d'une stratégie d'échantillonnage prenant en compte les caractéristiques du territoire d'étude (occupations des sols, bilan hydrique, distance à l'océan ...) permettant de distinguer les zones impactées par les activités

humaines des zones « préservées » de la contamination. Enfin, un modèle de spatialisation sera réalisé à partir des paramètres géographiques utilisés pour chaque contaminant afin de modéliser la distribution des contaminants sur l'ensemble du territoire.

Le chapitre D utilisera les isotopes stables du Hg et du Pb afin d'identifier l'origine des apports atmosphériques de ces contaminants le territoire. Le but de cette étude sera de distinguer les différentes compositions isotopiques dans les lichens de chaque zone d'étude et de tracer les sources impliquées dans la contamination en Pb et Hg dans les zones anthropiques et particulièrement sur la zone du Pays Basque située à l'ouest du département et fortement impactées par la présence de l'aciérie implantées sur la commune de Boucau au nord-ouest du Pays Basque. De plus, les informations apportées par les deux systèmes isotopiques seront combinées afin d'évaluer l'approche multi-isotopique pour tracer les sources de contamination anthropique.

Les chapitres C et D font partie du projet Lichen 64 (coordinateur O.F.X. Donard, D. Amouroux) financé par le Conseil Général des Pyrénées-Atlantiques.

Le chapitre E est consacré à la comparaison de la signature isotopique en Hg et Pb dans deux bioaccumulateurs atmosphériques, les lichens et les mousses, collectés dans la forêt d'Iraty à cheval sur les versants français et espagnol de la chaîne pyrénéenne. Ces bioaccumulateurs présentent deux temps d'intégration de la contamination différents et permettra de comparer l'information obtenue dans le temps. L'utilisation du fractionnement indépendant de la masse (MIF) dans ces bioaccumulateurs permettra également de distinguer le type de dépôt de Hg accumulé par chaque organisme. Enfin la signature isotopique du Hg permettra de mettre en évidence une source particulière de Hg lié aux activités pastorales sur la zone d'étude ainsi que d'identifier les processus de fractionnement à l'origine de cette signature. Cette étude fait partie de projet PYNATEO (coordinateur A. Ezcurra) et a fait l'objet d'un financement de la Communauté de Travail des Pyrénées et à fait l'objet d'une collaboration entre différents laboratoires français et espagnols.

Enfin, le chapitre F traitera du cas particulier de la zone mecurifère et ancienne zone d'activité minière d'Almadén en Espagne. Au cours de cette étude la signature isotopique du Hg sera comparée dans les sédiments du réservoir de la Serena et de ces tributaires et dans les lichens épiphytes afin d'évaluer l'impact sur la signature isotopique de la proximité de l'ancienne mine. Ce travail réalisé en collaboration avec le Dr Maria Jimenez-Moreno et le Prof. Rosa Del Carmen Rodriguez Martin-Doimeadios de l'Université de Castilla-la-Mancha.

La conclusion de ce travail synthétisera les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives des travaux achevés pendant cette thèse.



# Chapitre B

## *Matériels et Méthodologie*



## **Chapitre B      *Matériel et Méthodologie***

Au cours de ce travail différentes approches ont été abordées afin de décrire au mieux les phénomènes observés notamment par la mise en place d'un plan d'échantillonnage décrivant les principales caractéristiques des territoires étudiés et l'utilisation de techniques analytiques de pointe.

### **B.1 Plan d'échantillonnage établi sur le département des Pyrénées-Atlantiques**

#### **B.1.1 Mise en place de la procédure d'échantillonnage**

La mise en place du plan d'échantillonnage a été réalisée en collaboration avec le Laboratoire Société Environnement et Territoire (UMR 5603, CNRS/UPPA). Il a pour but de tenir compte de la diversité du territoire que ce soit en termes d'occupations des sols (discrimination des zones urbaine, industrielles, agricoles et forestières), de gradient altitudinal, d'éloignement à l'océan ...

Sa réalisation se base sur les recommandations émises dans la norme « Détermination d'un indice biologique des lichens épiphytes (IBLE) » NFX 43-903 émise par l'AFNOR (Association Française de Normalisation). Dans notre cas les points de mesures ont été déterminés à partir d'une méthode d'échantillonnage stratifiée recommandée par la norme pour prendre en compte l'hétérogénéité de la zone d'étude.

##### **B.1.1.1 Approche pluridisciplinaire**

Le travail présenté relève, par les techniques de prélèvement des lichens et la détermination des concentrations et des isotopes des deux polluants, de la chimie. Cependant, l'intégration de la dimension spatiale dans l'analyse des résultats ne peut se faire sans les compétences des géographes. L'intérêt de cette démarche pluridisciplinaire est de rendre les résultats appropriables par des non spécialistes, des décideurs locaux. En définitive, il s'agit d'optimiser la qualité et la pertinence du travail de terrain effectué par les chimistes de l'environnement, notamment en passant par une réflexion sur la localisation des points de mesure.



### **B.1.1.2 Apport des systèmes d'information géographique (SIG) dans le cadre de l'étude**

Trop souvent, la spatialisation de l'information n'est pas suffisamment intégrée à l'amont de travaux traitant de la pollution, et doit alors s'adapter à un maillage de données plus ou moins cohérent. Dans le cadre de cette étude, la réflexion pluridisciplinaire menée dès la mise en place du plan d'échantillonnage doit permettre une exploitation des résultats plus solide et plus riche du point de vue cartographique.

L'objectif est de parvenir à proposer une spatialisation des résultats des analyses isotopiques réalisées sur les lichens. Pour cela, il est nécessaire de compiler, créer et d'utiliser des informations géographiques très variées. Une fois établie cette étape préalable, nous pourrions alors explorer les données en fonction de leur dimension spatiale, les interactions existantes et tenter de générer des surfaces de tendance sur l'ensemble du territoire concerné. Pour parvenir à ce dernier objectif, il est nécessaire d'affecter des valeurs de pollution au plomb et au mercure à chaque point de l'espace à partir d'un plan d'échantillonnage représentatif de la diversité du territoire des Pyrénées-Atlantiques.

En parallèle de l'aspect spatial de cette étude, il est important de prendre en compte la dimension temporelle. L'ORQUE (Observatoire de Recherche sur la Qualité de l'Environnement) propose un système d'archivage d'échantillons qui permet le suivi de la qualité de l'environnement depuis un état de référence défini à un instant donné, jusque sur des dizaines d'années en conservant l'intégrité des échantillons prélevés au fil des années. Il rend possible ainsi leur analyse dans le temps en fonction de l'évolution des techniques analytiques, des enjeux en termes de santé publique ou des lois environnementales.

### **B.1.2 Méthodologie du plan d'échantillonnage**

La procédure d'échantillonnage des points de mesure doit respecter un certain nombre de règles. Elle se doit d'être scientifiquement valide et représentative des caractéristiques géographiques, au sens large, du département des Pyrénées-Atlantiques. Nous nous basons donc sur les recommandations émises par l'AFNOR (Association Française de Normalisation) préconisant, comme base d'échantillonnage, une méthode stratifiée à partir de l'occupation du sol, *« la mieux adaptée car elle permet de prendre en compte l'hétérogénéité de la zone d'étude et d'intégrer dans les résultats toutes les variables environnementales, autres que la pollution, auxquelles les lichens sont soumis »* (AFNOR,

2008). Bien que le travail porte sur deux polluants, le plan d'échantillonnage est réalisé en fonction des sources d'émission potentielles de mercure.

### **B.1.2.1 Données**

#### *B.1.2.1.1 Occupation du sol et pollution*

Les données de référence sont issues de la nomenclature Corine Land Cover, particulièrement adaptée pour l'étude de la diversité lichénique (AFNOR, 2008). Il s'agit de classes d'occupation du sol et de leur superficie, nous en retenons sept où la présence de l'arbre, nécessaire à la collection des lichens épiphytes, est possible. Les zones dites « urbaines » comprenant l'ensemble du bâti, aussi bien dans les territoires fortement urbanisés qu'en milieu rural. Seules les zones industrielles et commerciales sont regroupées dans une classe à part. Des zones anthropisées concernant des superficies plus réduites et subdivisées en trois catégories : réseaux routier et ferroviaire, sites d'extraction de matériaux et chantiers. Deux grandes zones végétatives : les territoires agricoles et espaces verts et les forêts.

**Tableau B-1: Superficie des différents types d'occupation du sol dans le département des Pyrénées-Atlantiques.**

<b>Classes Corine Land Cover compilées</b>	<b>Superficie (km<sup>2</sup>)</b>
Zones urbaines	254
Zones industrielles et commerciales	34
Réseaux routier et ferroviaire	2
Extraction de matériaux	7
Chantiers	0,3
Territoires agricoles et espaces verts	3939
Forêts	2187

Il convient de noter que les sept classes retenues représentent 84% du territoire des Pyrénées-Atlantiques. Le reste du territoire (16%) est exclu de l'étude car couvert par des surfaces dépourvues d'arbres et donc de lichens épiphytes, support de cette étude.

En parallèle, nous avons à disposition les données du CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique) précisant la contribution de différents secteurs d'activité dans la pollution totale au mercure à l'échelle de la métropole. Une adaptation des valeurs (en %), associées à chaque sous-secteur de la nomenclature CITEPA, aux classes d'occupation du sol s'avère nécessaire. Cette étape préalable permet de calculer la répartition du nombre de points d'échantillonnage affectés à chaque classe d'occupation du sol. Il en résulte la contribution suivante :

**Tableau B-2: Part estimée de la contribution de chaque zone à la pollution totale au mercure (CITEPA, 2009).**

<b>Classes Corine Land Cover compilées</b>	<b>Contribution aux émissions polluantes de mercure (%)</b>
Zones urbaines	5
Zones industrielles et commerciales	77,5
Réseaux routier et ferroviaire	1
Extraction de matériaux	11
Chantiers	1
Territoires agricoles et espaces verts	1
Forêts	1

Quatre des sept classes présentent des valeurs quasiment égales à 0. Dans un but pratique, nous avons arrondi les valeurs à 1%.

#### *B.1.2.1.2 Conditions bioclimatiques et bandes de continentalité*

L'altitude, les précipitations, le rayonnement solaire, la température sont autant de facteurs corrélés les uns aux autres et qui influent sur la répartition des écosystèmes (végétation, sols etc.). L'utilisation d'indices bioclimatiques constitue une synthèse pertinente de ces différents facteurs, dans le cadre d'une stratification complémentaire à l'occupation du sol, pour un département tel que les Pyrénées-Atlantiques marqué par un fort différentiel altitudinal (du niveau de la mer à presque 3000 mètres d'altitude).

Pour calculer ces indices, nous nous basons sur les données de précipitations et de température déterminées à partir du modèle AURELHY, mis au point par Météo France, et qui se présentent sous la forme d'une grille de points de 1 km de résolution. Pour chaque nœud, nous disposons de valeurs moyennes de précipitations (mm) et de température (minimale et maximale en °C) pour la période 1971-2000.

Nous retenons, dans le cas présent, le bilan hydrique (Q exprimé en mm) qui correspond à la différence entre les précipitations (P) et l'évapotranspiration potentielle (ETP). L'ETP se calcule en fonction de la température moyenne, de l'amplitude thermique et des radiations extraterrestres (mm/jour) dont les valeurs sont estimées, selon la latitude, à partir d'un tableau théorique (Lebourgeois et Piedallu, 2005).

L'éloignement à l'océan constitue un autre facteur spatial de première importance, à l'échelle des Pyrénées-Atlantiques. En effet ce dernier constitue un réservoir naturel en mercure, sa proximité peut influencer les concentrations enregistrées dans l'air ambiant. De ce fait, un découpage en bandes d'éloignement « parallèles » au trait de côte est réalisé.

#### **B.1.2.2 Méthodes et plan d'échantillonnage obtenu**

L'opération initiale d'échantillonnage consiste en une répartition des 150 points de mesure entre les différentes zones d'occupation du sol en fonction de l'emprise spatiale et du niveau de pollution au mercure.

La lecture des tableaux B.1 et B.2 met en avant une grande disparité entre les zones au niveau de la surface occupée et, plus encore, à propos de la contribution polluante.

L'objectif de ce travail est une détermination de l'ensemble des facteurs explicatifs de la répartition du mercure et de celle du plomb dont la signature, fortement anthropique, est supposée très proche de celle du premier polluant.

Cela implique, entre autres, une analyse comparative entre les concentrations et les compositions isotopiques des lichens prélevés en milieu rural et forestier, et ceux des zones fortement urbanisées.

Face à cet impératif, il est nécessaire d'affecter un nombre de points de mesure relativement important pour les quatre principales zones d'occupation du sol, dans le but d'élaborer des analyses géostatistiques valides. Suite à une série de tests, le coefficient suivant constitue un bon compromis :

$$\text{Coefficient de synthèse} = \sqrt{\text{superficie}} \times \sqrt{\text{contribution pollution}}$$

L'emploi de la racine carrée a pour but de réduire le poids des zones présentant une superficie et/ou une contribution à la pollution au mercure élevées. La répartition des points de mesure s'effectue proportionnellement aux valeurs de ce coefficient de synthèse (Tableau B-3).

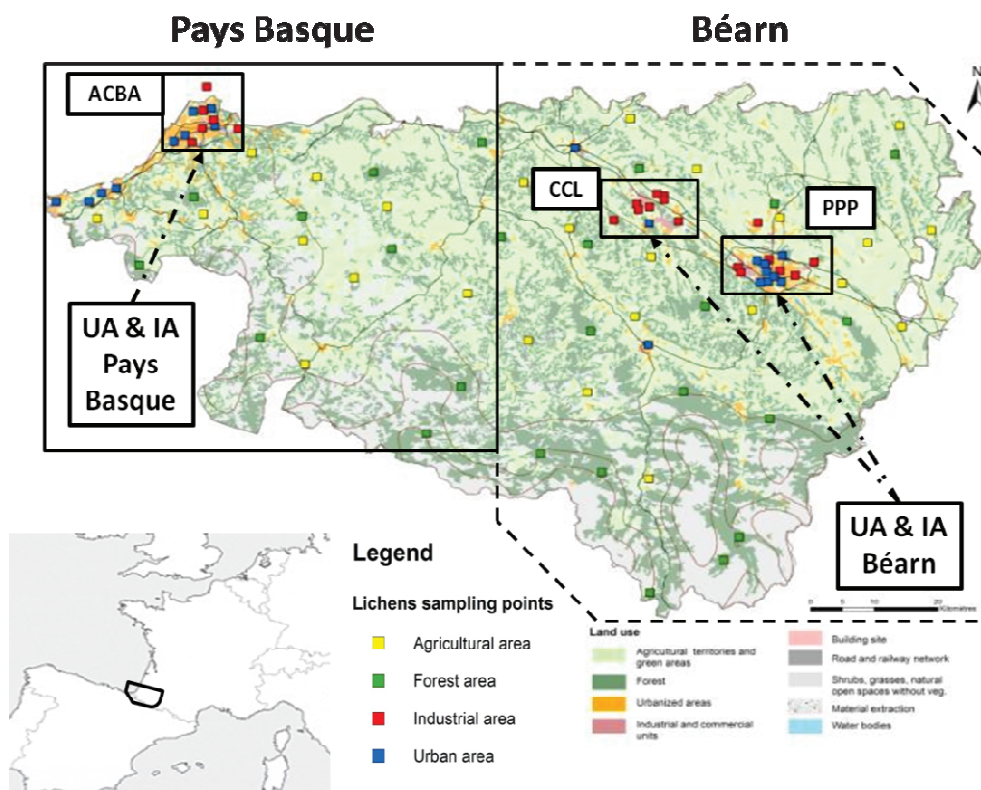
**Tableau B-3: Coefficient de synthèse superficie/contribution à la pollution au mercure des différentes zones d'occupation du sol et nombre de points de mesure associé**

<b>Classes Corine Land Cover compilées</b>	<b>Coefficient de synthèse</b>	<b>Points de mesure</b>
Zones urbaines	35,6	26
Zones industrielles et commerciales	51	37
Réseaux routier et ferroviaire	1,6	1
Extraction de matériaux	8,7	6
Chantiers	0,5	1
Territoires agricoles et espaces verts	62,8	45
Forêts	46,8	34

## **B.2 Echantillonnage**

L'échantillonnage du territoire des Pyrénées-Atlantiques a été échelonné sur quatre campagnes de prélèvement : juin 2010, octobre 2010, juin 2011 et juin 2012. Afin d'évaluer la variabilité due à la stratégie d'échantillonnage et aux variations pluriannuelles et saisonnières, 16 sites ont été choisis sur le territoire et ont été collectés au cours de chaque campagne de prélèvement.

La zone des Pyrénées-Atlantiques a été découpée en plusieurs sous-ensembles. Tout d'abord quatre classes principales d'occupations des sols ont été définies en accord avec le découpage préalablement mis en place de la stratégie d'échantillonnage. Ces classes sont les suivantes et entre parenthèse les abréviations des chaque classe définie: les zones urbaines (UA), les zones industrielles (IA), les zones agricoles (AA) et les zones forestières (FA). Le territoire à ensuite été découpé en deux selon la localisation de chaque partie et les dénominations couramment utilisées. Il en ressort que la partie ouest du territoire a été nommée Pays Basque et la partie est Béarn (Figure B-1).



**Figure B-1: Récapitulatif des zones échantillonnées et de leur position sur le département des Pyrénées-Atlantiques**

Ensuite les zones anthropiques représentées par les zones urbaines et industrielles ont été découpées en fonction des communautés urbaines sur lesquelles elles étaient localisées. Les sites localisés dans la zone urbaine et industrielle de Pau (Béarn, est du département) ont été regroupés sous l'appellation UA et IA PPP. Ceux localisés dans la zone industrielle de Lacq à l'est du Béarn ont été appelés IA CCL. Enfin les échantillons collectés dans la zone urbaine et industrielle de Bayonne (ouest du Pays Basque) ont été nommée UA et IA ACBA.

Pour la forêt d'Iraty, l'échantillonnage a été réalisé en novembre 2011 en collaboration avec l'université du Pays Basque (UPV Bilbao et Oviedo) et l'université de Navarre (UNAV

Pampelune). Les sites d'échantillonnage ont été classés selon leur localisation sur le versant français ou espagnol mais également en fonction de leur altitude de prélèvement. Quatre classes ont été définies, entre 400 et 800 m d'altitude, entre 800 et 1000m, entre 1000 et 1200m et les sites collectés à une altitude supérieure à 1200m.

### **B.2.1 Stratégie de prélèvements**

Les échantillons collectés sur le territoire des Pyrénées-Atlantiques et sur la forêt d'Iraty ont été échantillonnés en utilisant la même méthodologie. Le but a été de représenté au mieux la diversité biologique de chaque site en collectant plusieurs espèces de lichens.

Les zones agricoles et forestières ont été prélevés à au moins 100 m de toute route principale afin d'éviter la remobilisation de particules liées au trafic routier. Pour les sites urbains et industriels, les échantillons ont été collectés à au moins 10m de tout axe routier.

Dans le département, l'abondance des différentes espèces de lichens varie en fonction de chaque site. Plusieurs types de lichens ont été prélevés (Table B-1).

Sur la forêt d'Iraty, seul quatre espèces de lichens ont été collectées : *Parmelia caperata*, *Parmelia sulcata*, *Hypogymnia physodesi* et *Lobaria pulmonaria*.

### **B.2.2 Protocole d'échantillonnage**

Les lichens sont prélevés sur une zone de maximum 1 ha, la taille de la zone dépendant de la densité de lichens sur le site. De plus, nous avons prélevé les échantillons sur au minimum 5 arbres pour être représentatif de la zone.

**Table B-1: Distribution des espèces de lichens collectées en % en fonction du type de zones d'échantillonnage sur le département des Pyrénées-Atlantiques**

	ID	Description	Nombre d'échantillons	Nombres de points interannuels	Espèces de lichens collectées
<b>Zones urbaines</b>	<b>UA</b>	Zones localisées dans les centre villes ou à la périphérie	20	3	
		<i>Béarn</i>	11	2	
		<i>Pays Basque</i>	9	1	<i>Parmelia Caperata (30%), Parmelia sulcata (60%), Hypogymnia physodes (10%)</i>
<b>Zones industrielles</b>	<b>IA</b>	Zones proches des zones industrielles et commerciales	22	4	
		<i>Béarn</i>	15	2	
		<i>Pays Basque</i>	7	2	
<b>Zones agricoles</b>	<b>AA</b>	Bosquet et forêts à proximité de champs ou de pâturages	24	4	<i>Parmelia Caperata (15%), Parmelia sulcata (25%), Hypogymnia physodes(10%), Evernia prunastri (25%), Usnea sp. (15%), Lobaria pulmonaria (10%)</i>
<b>Zones forestières</b>	<b>FA</b>	Forest éloignées des activités anthropiques	24	5	

La méthode d'échantillonnage a été mise en place en compilant plusieurs publications afin de se familiariser avec les techniques déjà existantes (Becnel et al., 2004; Carignan and Gariépy, 1995; Carignan et al., 2009b; Cloquet et al., 2006; Doucet and Carignan, 2001; Sensen and Richardson, 2002). De cette compilation en est ressortit le protocole suivant :

- **Prélèvement** des lichens à une hauteur de 1 à 2 m à l'aide d'un **outil en acier inoxydable** (scalpel, couteau, ...) avec des **gants propres** en essayant d'éviter la présence de mousses et d'écorces
- Les lichens sont mis dans un **sac en polyéthylène** muni d'une fermeture zip celui-ci étant mis dans un autre sac pour éviter toute contamination par l'air extérieur
- Les échantillons sont placés dans une glacière pour le transport puis dans un **congélateur à -18°C pour être conservés** en vue de leur traitement.

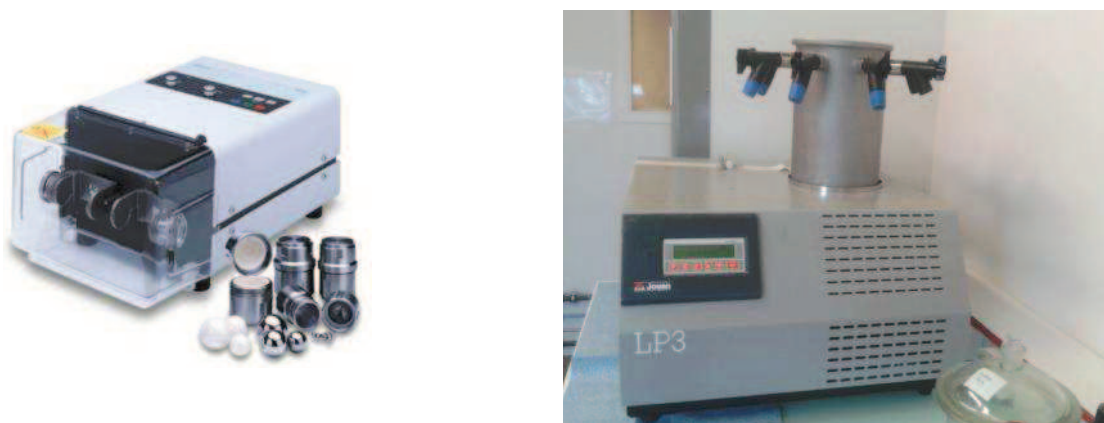
### B.3 Protocoles Analytiques

Au cours de ce projet, diverses techniques d'analyses ont été mise en œuvre que ce soit pour l'analyse directe des solides ou bien les analyses de la composition isotopique en plomb et en mercure des lichens collectés.



### **B.3.1 Traitement des échantillons**

Avant leur analyse, les échantillons sont lyophilisés (LP Jouan) pour éliminer toute trace d'eau puis séparés manuellement de leur substrat afin de retirer mousses et écorces. Les échantillons sont ensuite broyés à l'aide d'un vibro-broyeur (MM200, Retsch). La poudre ainsi obtenue est alors transférée dans un flacon en verre de 16 mL muni d'un bouchon en polyéthylène à l'intérieur duquel se trouve une pastille en Téflon. Les échantillons sont ensuite conservés dans une poche en plastique refermable et placée au congélateur à -18°C.



**Figure B-2 : Photos du Lyophilisateur LP3 (Jouan) à gauche et du vibro-broyeur MM200 (Retsch) à droite)**

### **B.3.2 Mise en solution des échantillons**

Les échantillons de lichens ont été mis en solution à l'aide du HPA-S (High Pressure Asher, Anton-Paar)(Estrade et al., 2010b). Le HPA-S est un digesteur haute pression. Il permet de minéraliser une matrice complexe rapidement à haute pression (jusqu'à 130 bars) et haute température (jusqu'à 320°C).

Pour les analyses, 1g de lichen ont été prédigérés dans 5mL d'acide nitrique distillé pendant 18h dans des flacons en quartz pour permettre au CO<sub>2</sub> issue de la décomposition de la matière organique de s'échapper et éviter toute surpression au cours du cycle de minéralisation. Ensuite, les flacons sont scellés avec un bouchon en quartz entouré de ruban en Téflon.

Les flacons sont ensuite placés dans le HPA pendant 4 heures (3 heures de minéralisation + 1 heure de refroidissement). Les bouchons sont enlevés puis les échantillons sont transvasés dans des flacons en verre. Les flacons de minéralisation sont nettoyés avec deux fois 1 mL d'eau milliQ qui sont rajoutés aux échantillons.



Figure B-3: HPA-S, Anton-Paar

### **B.3.3 Procédures d'analyse des métaux et de la composition isotopique en plomb et mercure**

#### **B.3.3.1 Analyse de la composition élémentaire**

##### *B.3.3.1.1 Analyse de Hg*

L'analyse du mercure total dans les échantillons est réalisée par absorption atomique (AMA 254, Advanced Mercury Analyzer, LECO). Cette technique exploite la capacité des atomes dans leur état fondamental à absorber la lumière à certaines longueurs d'onde spécifiques pour chaque élément.

Le principe de l'appareil est de pyrolyser la matrice environnementale afin de vaporiser le mercure contenu à l'intérieur. Le mercure ainsi vaporisé va ensuite être amalgamé sur une cellule constituée de sable enrobé d'or. Cette amalgamation permet d'une part de ne retenir pour l'analyse que le mercure et d'autre part de le concentrer sur la cellule en or. La longueur d'onde utilisée pour le mercure est de 254 nm. Ceci fait de l'AMA un détecteur spécifique de mercure. De plus, la concentration de l'élément permet également d'obtenir une limite de détection « basse » de l'ordre de 1 ng/g.

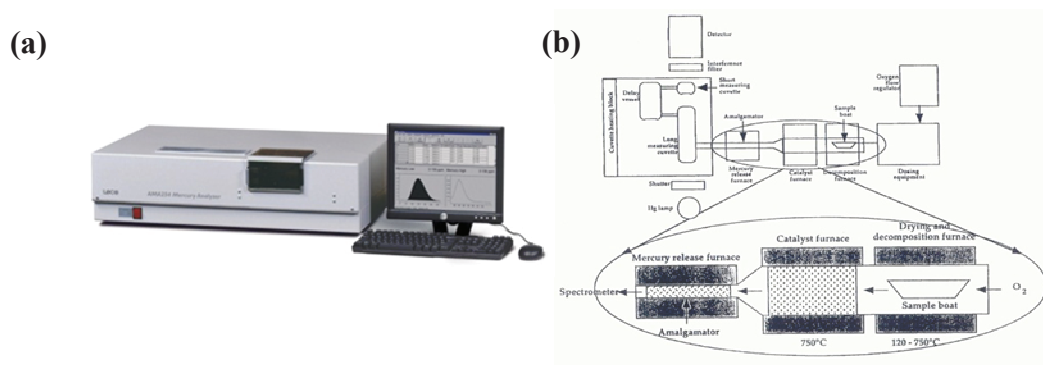


Figure B-4 : (a) Photo de l'AMA 254 (LECO) et (b) schéma du principe de fonctionnement à droite

Une masse d'environ 30 mg est introduite dans une nacelle en nickel. Tous les dix échantillons, une nacelle contenant 100  $\mu$ L d'eau milli-Q est introduite dans l'analyseur afin de nettoyer le système et de prévenir tout effet de matrice. En début, au milieu et en fin d'analyse un matériel de référence est analysé. Dans le cas de l'analyse des lichens le BCR 482 et l'IAEA 336 deux matériaux de référence de lichens ont été analysés.

#### B.3.3.1.2 Analyse de Pb, Cu et Cd

La spectrométrie d'absorption atomique à four graphique (FGSAA ContrAA 700, Analytik Jena) est une technique de mesure des éléments totaux dans des matrices environnementales qu'elles soient solides ou liquides. L'échantillon est placé dans un four graphite et est soumis à programme de température spécifique à chaque analyte. Ce programme consiste dans un premier temps en un séchage de l'échantillon dans le cas où des traces d'eau subsisterait puis une pyrolyse permettant l'élimination de la matrice carbonée pour arriver enfin à l'étape d'atomisation permettant la détermination de l'élément recherché. L'élément atomisé va ensuite être soumis à un rayonnement lumineux émis par une lampe au xénon à la longueur d'onde correspondant à celle de l'élément. La quantité de lumière absorbée par l'élément servira in fine à déterminer sa concentration.



**Figure B-5 : GFAAS ContrAA 700 (Analytik Jena)**

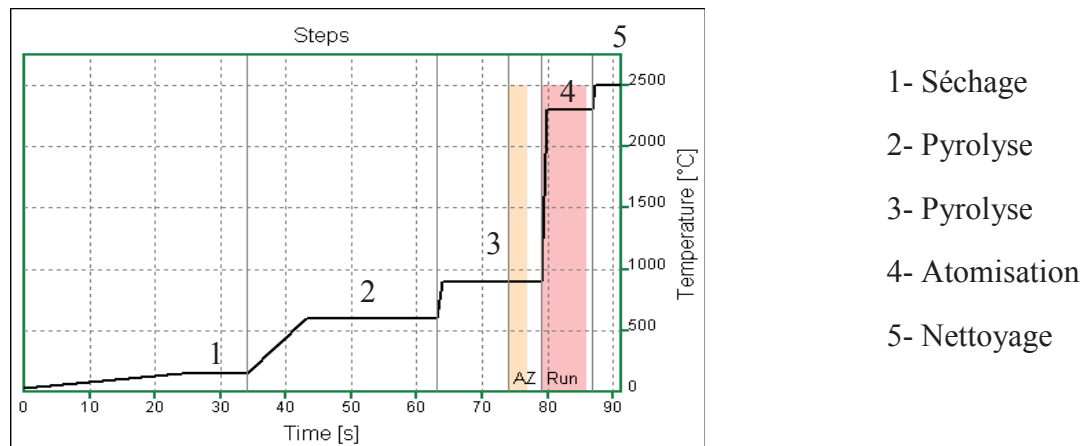
Le principal avantage de cette technique est l'absence de mise en solution des échantillons permettant d'éviter à la fois la perte des composés d'intérêt lors de l'étape de minéralisation mais également d'éviter les problèmes de contaminations et un gain de temps en terme de préparation des échantillons. Entre 0.1 et 10 mg d'échantillon est nécessaire pour l'analyse ce qui permet également d'analyser des échantillons où la quantité disponible est limitée.

Cette méthode possède néanmoins quelques désavantages. Premièrement, la quantité d'échantillon analysé étant faible, il est nécessaire d'avoir un échantillon parfaitement homogène et de même un échantillonnage parfaitement représentatif. Ensuite c'est une technique mono-élémentaire ne permettant pas l'analyse simultanée de plusieurs éléments. De plus, cette technique est sujette aux effets de matrices et peu de standards sont disponibles pour la calibration.

Cette technique a été utilisée pour l'analyse du Plomb, Cadmium et Cuivre dans les échantillons. Pour le Cadmium et le cuivre, l'ajout d'un modifieur,  $(\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2)$ , a été nécessaire. Le modifieur a pour but d'abaisser la volatilité de l'élément à doser et ainsi d'utiliser une température de pyrolyse plus élevée impliquant une meilleure élimination de la matrice.

Pour chaque élément, le programme électrothermique sera différent. Il est généralement composé de 5 étapes (Figure B-6) :

- L'étape de séchage qui doit être complète pour éviter les pertes par projections dues à une augmentation brusque de la température au début de l'étape suivante.
- L'étape de brûlage qui permet de brûler les matières organiques.



- L'étape de pyrolyse ou décomposition de la matrice permettant de décomposer la matrice de l'échantillon, d'éliminer les fumées, les vapeurs absorbantes... Durant la pyrolyse, des réactions chimiques telles que les formations d'oxydes ont également lieu. L'étape a donc pour but de simplifier la matrice au maximum et représente donc l'un des paramètres critiques de l'établissement du programme thermique.
- L'étape d'atomisation afin de volatiliser le plus sélectivement possible l'élément dosé. La température appliquée et la durée de l'étape doivent être suffisantes pour entraîner l'atomisation complète de l'analyte et éviter les effets de mémoire qui peuvent apparaître ultérieurement.
- L'étape de nettoyage menée à température plus élevée, permet d'évacuer les constituants résiduels de l'échantillon.

### B.3.3.1.3 Analyse des éléments traces

L'analyse de la composition élémentaire a été également réalisée par ICP-MS quadripolaire (Thermo X2).

Les conditions analytiques ont répertoriées dans le Tableau B-4. Les éléments par cette technique sont les suivants : Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Rb, Ag, Cd, Ce, Pb, U et Sr.



**Figure B-7: ICP-MS Thermo X2**

La méthode de calibration utilisée est l'étalonnage interne et externe. La calibration a été effectuée à l'aide d'une solution multi-élémentaire. La courbe de calibration externe a été obtenue par l'analyse de 4 solutions de calibration et de 3 blancs d'analyse. L'étalonnage interne nécessite d'utiliser des éléments étant absent des échantillons à analyser. La calibration interne a été réalisée en prenant comme standard l'indium (In) et l'iridium (Ir).

**Tableau B-4: Conditions instrumentales de l'ICP-MS Thermo X2 pour l'analyse des lichens**

<b>Puissance</b>	1340W
<b>Débit du gaz plasmagène (Ar)</b>	15 L·min <sup>-1</sup>
<b>Débit nébulisation</b>	0.88 L·min <sup>-1</sup>
<b>Gamme de masse</b>	5–240 amu
<b>Acquisition des données</b>	Peak Jumping
<b>Dwell time</b>	30 ms
<b>Sweeps</b>	3
<b>Replicates</b>	3

### **B.3.3.2 Analyse de la composition isotopique (MC-ICP-MS)**

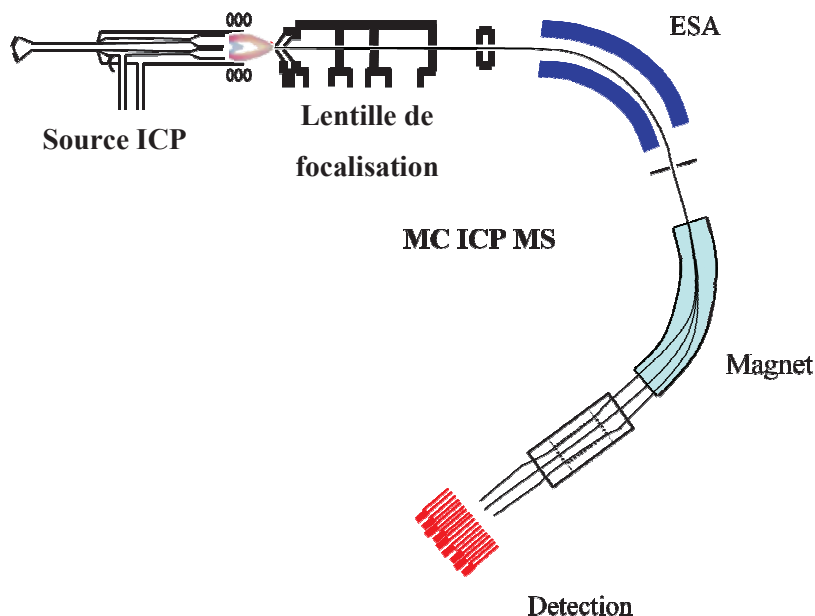
#### *B.3.3.2.1 Principe*

Un élément chimique est identifié par le nombre de protons contenus dans son noyau ou numéro atomique noté  $Z$ . Le noyau est également constitué de neutrons qui peuvent se trouver en quantité variable. C'est ce nombre de neutrons qui permet d'identifier un isotope. En général, les isotopes d'un élément ont les mêmes propriétés chimiques mais ont une masse différente (du au nombre de neutrons). C'est cette propriété qui va permettre de les identifier et de les quantifiés grâce un spectromètre de masse multicollection à source ICP (MC-ICP-MS).

#### *B.3.3.2.2 Séparation des ions et détection*

Afin de séparer les isotopes de l'élément d'intérêt, le multicollecteur est équipé d'un secteur électrostatique et d'un secteur magnétique le premier jouant le rôle de filtre en énergie et le second de sélecteur de masse.

Le secteur électrostatique (ou ESA en anglais) est constitué de deux plaques sur lesquelles un potentiel électrique est appliqué. Ce potentiel, de signe opposé entre les plaques, permet l'ignition d'un champ électrostatique. Les ions créés dans le plasma, positivement chargés, vont alors être déviés en fonction de leur énergie cinétique et filtrés via une fente de sortie pour isoler la fraction « isocinétique » du faisceau recherchée. Les ions ainsi filtrés par l'ESA vont alors passer dans le secteur magnétique. Il s'agit d'un électro-aimant constitué de deux bobines de cuivre entre lesquelles passe le « flying tube » où transite les ions. Le champ magnétique ainsi créé va alors dévier les ions en fonction de leur  $m/z$  (masse atomique pondéré par la charge de l'ion créé) avant leur détection simultanée par les collecteurs (1  $m/z$  par collecteur).



**Figure B-8:** Schéma du spectromètre de masse multicollecteur couplé à une source de plasma induit (Nu Plasma HR, Nu Instruments)

Sur un MC-ICP-MS il existe deux types de collecteurs : les cages de faraday et les compteurs d'ions. Les cages de faraday sont au nombre de douze sur le modèle utilisé. Ce sont des plaques métalliques dans lesquelles se propage lorsqu'un ion la heurte, des électrons créant ainsi un signal, signal ensuite qui sera pré-amplifié et lu via un voltmètre.

Les compteurs d'ions, 3 dans le MC, sont des détecteurs plus complexes. On les retrouve principalement sur des ICP-MS quadripolaire classiques. Généralement ce sont des dynodes discrètes beaucoup plus sensible que les faradays mais aussi moins stable. Ce dernier type de détection ne sera pas utilisé dans cette étude.

#### *B.3.3.2.3 Biais de masse instrumental*

Le biais de masse instrumental est du à l'extraction et la transmission préférentielle par le spectromètre des ions les plus lourds provoquant un biais dans la mesure des rapports isotopiques. Afin de corriger ce biais, un standard interne ayant une masse atomique proche de l'élément d'intérêt et dont le rapport isotopique exact est connu est introduit simultanément dans l'appareil lors de la mesure. Dans le cas du mercure et du plomb le standard utilisé est le thallium (Tl, NIST SRM 997) possédant deux isotopes  $^{205}\text{Tl}$  et  $^{203}\text{Tl}$  et ayant un rapport



isotopique certifié  $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$  de  $2.38714 \pm 0.00101$  (2SD). Le biais de masse instrumental est alors corrigé selon la loi exponentielle proposée par Albarede et al. (2004) :

$$r_i = R_i * \left(\frac{M_i}{M_k}\right)^\beta$$

Où  $r_i$  est le rapport vrai,  $R_i$  le rapport mesuré  $M_i$  et  $M_k$  la masse des isotopes. Dans le cas du Tl, le rapport exact est connu il est alors aisé de remonter au  $\beta_{\text{Tl}}$  représentant le biais de masse instrumental.

### B.3.3.3 Introduction des échantillons

#### B.3.3.3.1 La génération de vapeur froide : Hg

La génération de vapeur froide (cold vapor generation = CVG) est utilisée pour l'analyse du mercure dans une solution en utilisant le caractère volatil de sa forme réduite  $\text{Hg}(0)$ . Elle consiste à réduire le mercure qui se trouve sous forme oxydé ( $\text{Hg}^{2+}$ ) en  $\text{Hg}(0)$  gazeux à température ambiante.  $\text{Hg}(0)$  est ensuite séparé de la matrice dans un séparateur gas/liquide. Le principal avantage de cette méthode est de limiter les effets de matrice et d'augmenter la sensibilité.

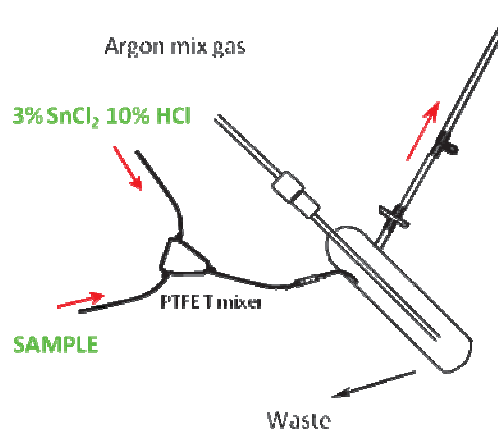
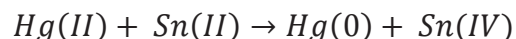


Figure B-9: Schéma de la génération de vapeur froide

Cette réaction est réalisée en ligne dans un générateur en quartz par l'ajout d'une solution de chlorure stanneux.



Les vapeurs de mercure ainsi générées sont ensuite entraînées dans le plasma par un flux d'argon continu (cf. Figure B-9). Les fluides ainsi générés sont évacués par une pompe du générateur.

#### *B.3.3.3.2 Génération de vapeur froide et pré-concentration sur colonne d'or*

Certains échantillons analysés au cours de ce travail ont nécessité d'augmenter la sensibilité de la méthode de génération de vapeur froide. Pour cela un nouveau couplage mis en place a été utilisé et consiste en une étape de pré-concentration après avoir généré le mercure gazeux par réduction. Ce couplage développé au laboratoire est nommé DGA/CVG-MC-ICP-MS pour « double gold amalgamation and cold vapor generation » (Berail et al., in prep.). Il consiste à coupler le système de pré-concentration de l'analyseur élémentaire de mercure Tekran 2600 avec le multicollecteur.

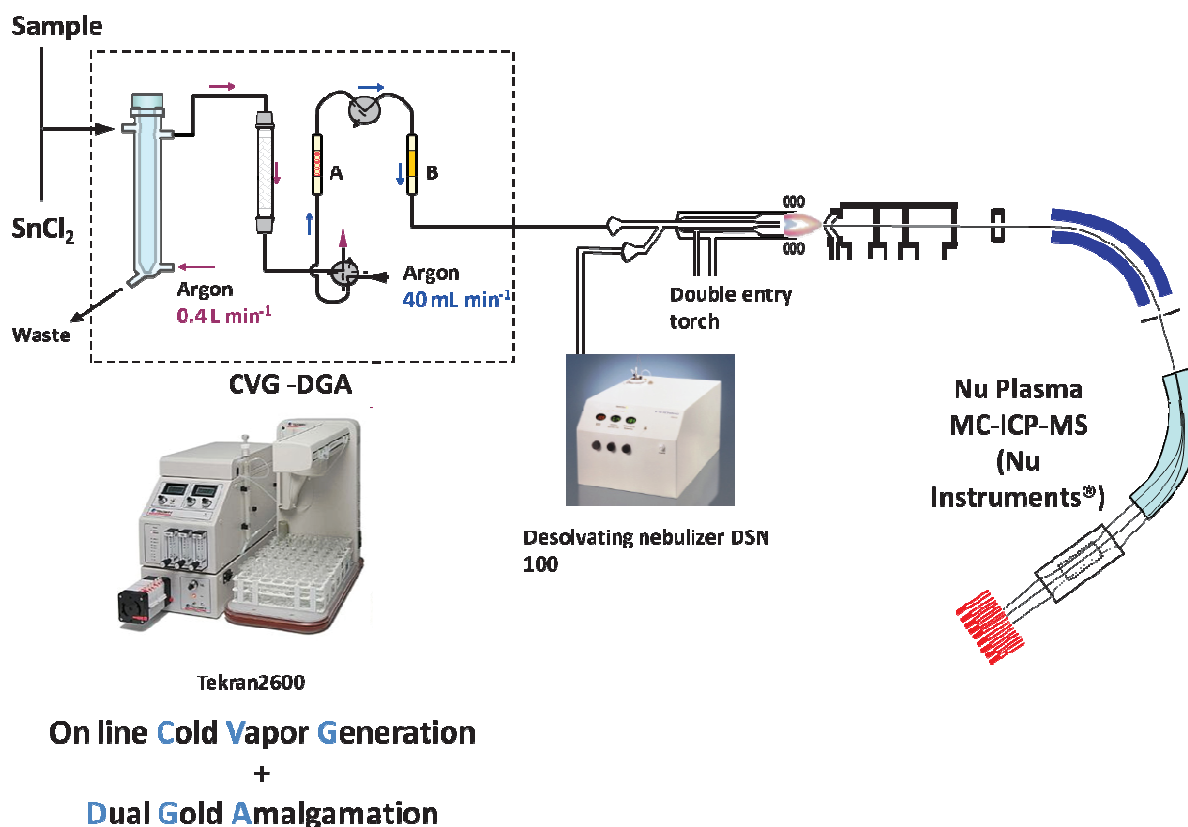


Figure B-10: Schéma du couplage CVG/DGA-MC-ICP-MS

Le mercure contenu dans l'échantillon à analyser est dans un premier temps réduit à l'aide d'une solution de 3% de SnCl<sub>2</sub>. Les vapeurs de mercure ainsi formée vont être entraîné par un flux d'argon de 400 mL/min jusqu'au premier piège de sable enrobé d'or (A) où il sera ainsi retenu. Ce piège est ensuite chauffé à 600°C sous un flux d'argon fixé à 40 ml/min pour être ensuite amalgamé sur le second piège à base d'or pur (B) permettant de purifier l'échantillon. Enfin, le piège est chauffé à 600°C et le mercure est ainsi désorbé dans le multicollecteur (Figure B-10).

Cette méthode permet d'analyser des échantillons à une concentration de 50 ng/L soit de diluer 40 fois plus les échantillons qu'en génération de vapeur froide classique et ainsi de réduire considérablement les effets de matrice. Cette technique génère des signaux transitoires et les rapports isotopiques sont déduits à l'aide de la méthode LRS (linear regression slope) consistant à calculer la pente d'un isotope en fonction d'un autre, la pente représentant le rapport isotopique recherché (Epov et al., 2010).

#### B.3.3.3.3 DSN 100 : Pb

Le nébuliseur désolvateur DSN 100 (Nu instrument) a été utilisé pour réaliser les analyses isotopiques du plomb (Figure B-11). Il permet de réduire la charge du solvant et ainsi d'augmenter la sensibilité de l'appareil d'un facteur 5 à 14 selon l'élément.



**Figure B-11: DSN 100 de Nu Instrument permettant l'introduction des échantillons de Pb**

La solution à analyser est aspirée dans un capillaire par une dépression créée par l'arrivée d'argon dans le nébuliseur. La solution est alors transformée en aérosol dans le nébuliseur puis passe à travers une chambre en Téflon chauffé puis à travers une membrane qui désolvate l'aérosol. Enfin le gaz ainsi obtenu est injecté dans la torche du MC-ICP-MS.

#### **B.3.4 Normalisation de la composition isotopique du plomb**

Afin de faciliter la comparaison des compositions isotopiques en plomb et mercure avec les données issues de la littérature il est important de normaliser la mesure. Pour cela, l'utilisation d'un standard isotopiquement certifiée est nécessaire. Pour cela, la méthode du *standard bracketing* est utilisée. Elle consiste à intercaler entre chaque mesure de standard un échantillon afin de pouvoir en corriger la mesure. Dans le cas de la mesure de la composition isotopique en plomb, nous avons intercalé deux échantillons entre la mesure des standards.

La normalisation de la composition isotopique en plomb se fait par l'utilisation d'un standard de plomb le NIST 981. Ce standard est un fil de plomb dont la composition isotopique est connue que l'on dissous dans un mélange d'eau et d'acide nitrique tout deux ultrapurs. La formule de correction des rapports isotopiques du plomb est (Albarede et al., 2004):

$$R_{i_{ech}} = R_{i_{NIST981}} * \frac{r_{i_{ech}}}{r_{i_{std1}}^{1-\theta} * r_{i_{std2}}^{\theta}}$$

où  $R_{\text{iech}}$  est la composition isotopique corrigée de l'échantillon,  $r_{\text{iech}}$  la composition isotopique corrigée du biais de masse de l'échantillon,  $R_{\text{istd}}$  est la composition isotopique certifiée du NIST 981,  $r_{\text{istd}}$  1 et 2 la composition isotopique mesurée du NIST 981 et enfin  $\theta$  est une constante dont le rôle est de pondérer les standards en fonction du temps les séparant de l'échantillon et comprise entre 0 et 1. Dans le cas du *bracketing* mis en place, nous utiliserons une valeur de  $\theta$  égale à 0.66.

### B.3.5 Extraction sur colonne du plomb

Afin d'obtenir la mesure de meilleure qualité possible pour les isotopes du plomb et d'éviter les interférences isobariques et notamment celle du  $^{204}\text{Hg}$ , il est nécessaire d'extraire le plomb contenu dans nos échantillons. L'extraction du plomb se fait donc sur résine échangeuse d'ions spécifique pour le plomb (Dowex 1X8 100-200 mesh, Acros Organics) selon le protocole suivant (Cloquet et al., 2006; Manhes et al., 1978).

La résine est activé avec du HCl Ultrex. Un volume de 200-300  $\mu\text{L}$  de solution de résine est alors chargé sur une micro-colonne qui est ensuite conditionnée de la manière suivante :

**500  $\mu\text{l}$  d'eau Milli-Q**



**1 ml HBr (0,5 N)**



**200  $\mu\text{L}$  d'eau Milli-Q**



**1 ml de HCl (6N)**



**200  $\mu\text{l}$  d'eau Milli-Q**



**500  $\mu\text{L}$  d'HBr (0,5 N)**

- Préparation de l'échantillon

Un volume de 1,4 mL d'une solution contenant du plomb est évaporé sur un bloc chauffant à 85°C durant une nuit. Le résidu obtenu est repris avec 0,6 ml de 0,5 N de HBr et placé dans un bain à ultrasons pendant 1h. La solution obtenue est transférée dans un Eppendorf et centrifugé 5 min à 40 000 tours par minute. Le surnageant est ensuite passé à travers la colonne. Le dépôt restant est remis en suspension dans 0,6 ml HBr (0,5 N), agité manuellement et centrifugé dans les mêmes conditions. Le surnageant est ensuite passé à travers la colonne avec les autres 0,6mL.

- Éluion de la matrice

Cette étape consiste à passer 0,5 ml de 0,5 N HBr (x2) sur la colonne afin d'éluer les éléments et la matrice qui seraient retenus sur la colonne. En effet, le coefficient de partage du Pb sur la résine est très élevé pour des concentrations en HBr de cet ordre, le Pb restera fixé sur la colonne tandis que la matrice sera éluee (Figure B-12).

- Récupération du plomb

Le plomb retenu sur la colonne et séparé de la matrice est repris par 1 ml d'HCl 6N (x3). La concentration d'HCl utilisé correspondre au coefficient de partage maximum du Pb dans ces conditions (Figure B-12). La solution de HCl a été évaporé nuit à 85°C sur le bloc chauffant. Le culot ainsi formé est récupéré avec 0,5 ml de HNO<sub>3</sub> (2%) et placé aux ultrasons pendant 1 h. A partir de ces solutions sont préparées des dilutions de 20 ppb de Pb, contenant 2 ppb de Tl pour l'analyse isotopes du plomb.

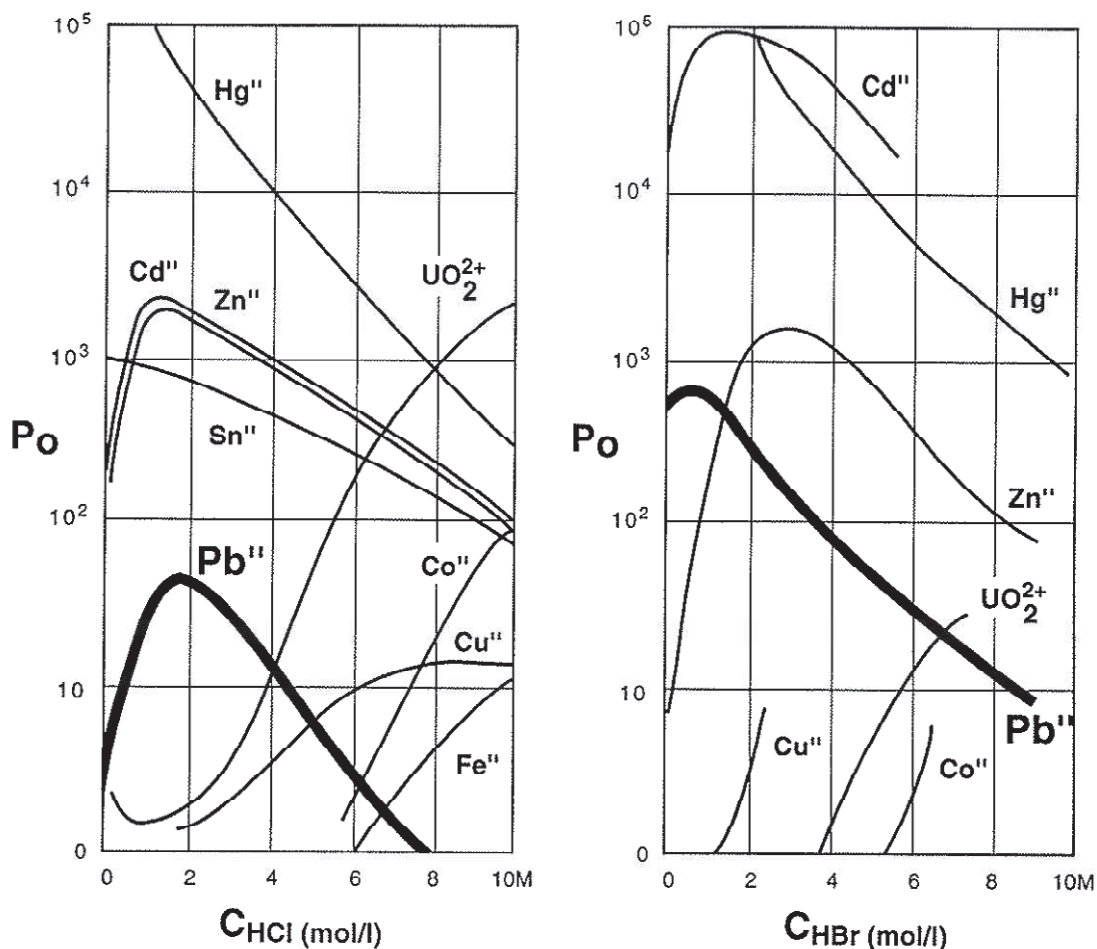


Figure B-12: Coefficient de partage du Pb sur la résine anionique AG1X-8 en fonction de la concentration en HBr et HCl.

Afin d'évaluer le possible fractionnement du Pb lors de cette étape d'extraction, le standard de plomb (NIST 981) et le matériel de référence de lichen (BCR 482) ont subi le même protocole d'extraction. La valeur corrigée obtenue pour le NIST 981 sur une même session d'analyse est en accord avec la valeur certifiée (Table B-2). Il en est de même pour le BCR 482 dont la valeur corrigée est similaire à celle reportée par Cloquet et al. (2006) confirmant l'absence de fractionnement des isotopes du Pb au cours de l'étape d'extraction. La reproductibilité obtenue pour différentes extraction sur colonne des matériaux de référence NIST 981 et BCR 482 sont similaires. Sur le long terme la reproductibilité (RSD) pour les deux matériaux de référence sont autour de 500 ppm pour le rapport  $^{208}Pb/^{204}Pb$ .

**Table B-2: Valeurs obtenues pour les matériaux certifiés (NIST 981 et BCR 482) passés sur colonne échangeuse d'ions pour une série d'analyse typique.**

		$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	
NIST 981	Certifiée	36.72185	15.49161	16.93736	2.1681	0.91464	
	Moyenne	36.72155	15.49145	16.93782	2.16803	0.91461	
	Measured n=5	2sd	0.00402	0.00142	0.00138	0.00014	0.00004
	RSD (ppm)	109	91	81	67	51	
BCR 482	Moyenne	37.4986	15.5666	17.6149	2.1288	0.8837	
	Measured n=5	2sd	0.00508	0.00176	0.00192	0.00016	0.00002
	RSD (ppm)	136	113	109	72	19	
	Cloquet et al, 2006 n=4	Moyenne	37.490	15.5701	17.6111	2.12879	0.88411
		2sd	0.020	0.007	0.0073	0.0003	0.0001
		RSD (ppm)	528	450	415	143	115

## B.4 Validation des mesures

Afin de valider les méthodes d'analyse, des matériaux de référence certifiés ont été utilisés. Deux matériaux ont été utilisés afin d'évaluer la justesse des mesures effectuées : le BCR 482 (*Pseudevernia furfuracea*) et l'IAEA 336 (*Evernia prunastri*) étant tout deux des lichens.

### B.4.1 Analyse des concentrations élémentaires

Afin de vérifier la justesse et la précision de la méthode, les matériaux de référence de lichens ont été analysés. Les résultats sont reportés dans le Table B-3.

L'analyse des concentrations élémentaires dans les deux matériaux de référence montrent que les concentrations obtenues sont proches des concentrations de référence. Toutefois, les concentrations obtenues pour le mercure sur l'AMA 254 semblent inférieures aux références. Cela s'explique par le vieillissement du catalyseur se trouvant avant le piège de mercure. Un autre CRM (TORT 2, hépatopancreas de homard) a été passé sur cet appareil et le constat est identique. Néanmoins les concentrations obtenues sur l'AMA sont tout à fait cohérentes. Les concentrations obtenues par GFAAS sont en accord avec les valeurs certifiées du BCR 482 et de l'IAEA 336.



**Table B-3: Comparaison entre les valeurs certifiées et recommandées par rapport aux valeurs mesurées pour le BCR 482 et l'IAEA 336 (moyenne  $\pm$  1\* écartype)**

BCR 482				IAEA 336		
mg/kg	n	Certifiées	Mesurées	n	Recommandées	Mesurées
<b>Cd</b>	9	0.56 $\pm$ 0.02	0.56 $\pm$ 0.04	3	0.117 $\pm$ 0.017	0.127 $\pm$ 0.023
<b>Hg</b>	7	0.48 $\pm$ 0.02	0.43 $\pm$ 0.03	5	0.2 $\pm$ 0.04	0.15 $\pm$ 0.01
<b>Cu</b>	8	7.03 $\pm$ 0.19	7.47 $\pm$ 0.36	3	3.6 $\pm$ 0.5	3.7 $\pm$ 0.5
<b>Pb</b>	7	40.9 $\pm$ 1.4	41.5 $\pm$ 1.5	3	4.9 $\pm$ 0.6	4.8 $\pm$ 0.8

#### B.4.2 ICP-MS

Des blancs ont été effectués au cours de chaque minéralisation. Ils nous apportent une information sur le degré de contamination au cours de la préparation. Les valeurs des blancs obtenues sont comparées aux valeurs mesurées dans le matériel de référence (Table B-4). Les valeurs des blancs obtenus au cours de la minéralisation sont bien en dessous des valeurs que l'on peut retrouver dans le BCR 482. Pour le Zn les valeurs des blancs étaient en dessous de la limite de détection (LD). Compte tenu des teneurs retrouvées dans les échantillons, les blancs sont considérés comme négligeables.

**Table B-4: Valeurs des blancs obtenus après minéralisation des échantillons**

	Blancs méthode en $\mu\text{g/g}$ (n = 3)			BCR 482 mesuré en mg/kg (n = 5)		
<b>Ti</b>	0.495	$\pm$	0.177	26.0	$\pm$	2.7
<b>V</b>	0.029	$\pm$	0.003	3.17	$\pm$	0.29
<b>Cr</b>	0.050	$\pm$	0.041	3.14	$\pm$	0.23
<b>Mn</b>	0.013	$\pm$	0.015	31.2	$\pm$	0.6
<b>Ni</b>	0.003	$\pm$	0.003	1.67	$\pm$	0.14
<b>Cu</b>	0.009	$\pm$	0.001	7.02	$\pm$	0.16
<b>Rb</b>	0.004	$\pm$	0.003	9.15	$\pm$	0.20
<b>Sr</b>	0.004	$\pm$	0.005	10.6	$\pm$	0.29
<b>Ag</b>	0.002	$\pm$	0.001	0.06	$\pm$	0.01
<b>Cd</b>	0.000	$\pm$	0.000	0.56	$\pm$	0.01
<b>Ce</b>	0.001	$\pm$	0.001	1.71	$\pm$	0.03
<b>Pb</b>	0.006	$\pm$	0.005	40.1	$\pm$	1.0
<b>U</b>	0.000	$\pm$	0.000	0.10	$\pm$	0.00

Le matériel de référence BCR 482 a été mesuré au cours de chaque série d'analyse sont reportées dans la Table B-5 pour une session d'analyse. Les valeurs obtenues pour le Zn, Sb et Sn sont bien en dessous des valeurs attendues. Pour chaque session d'analyse, les valeurs obtenues étaient en dessous des valeurs du matériel de référence. Les autres valeurs sont comprises entre 68 et 128%. La reproductibilité de la méthode (RSD en %) est comprise entre 2 et 19%. Ag et Ce n'ont pas de valeurs indiquées par le certificat du matériel de référence. Cependant, (Veschambre, 2006) rapporte des valeurs pour le Ce de  $1.62 \pm 0.26$  mg/kg en accord avec les valeurs que nous avons obtenues.

Ces résultats montrent que la minéralisation des échantillons n'était peut être pas complète.

**Table B-5 : Concentration (mg/kg) du BCR 482 mesuré et reproductibilité (RSD(%)) et recouvrement (%) de la méthode ICP-MS**

	BCR 482 mesuré (n = 5)	RSD (%)	BCR 482 certifié	Recouvrement (%)
<b>Ti</b>	26.0 ± 2.7	10	34.2 ± 1.1	76
<b>V</b>	3.17 ± 0.29	9	3.74 ± 0.61	85
<b>Cr*</b>	3.14 ± 0.23	7	4.12 ± 0.15	76
<b>Mn</b>	31.2 ± 0.6	2	33 ± 0.5	94
<b>Ni*</b>	1.67 ± 0.14	8	2.47 ± 0.07	68
<b>Cu*</b>	7.02 ± 0.16	2	7.03 ± 0.19	100
<b>Rb</b>	9.15 ± 0.20	2	7.12 ± 0.39	128
<b>Sr</b>	10.6 ± 0.29	3	10.35 ± 0.24	102
<b>Ag</b>	0.06 ± 0.01	17		
<b>Cd*</b>	0.56 ± 0.01	2	0.56 ± 0.02	101
<b>Ce</b>	1.71 ± 0.03	2		
<b>Pb*</b>	40.1 ± 1.0	3	40.9 ± 1.4	98
<b>U</b>	0.10 ± 0.001	5	0.137 ± 0.07	70

\* valeur certifiées

### B.4.3 Analyses isotopiques

#### B.4.3.1 Mercure

##### B.4.3.1.1 CVG-MC-ICP-MS

La validation des rapports isotopiques mesurés sur le multi-collecteur a été réalisée à partir de deux standards : le BCR 482 (lichen) et de l'UM-Almàden (standard de mercure inorganique provenant de la mine d'Almàden en Espagne). En comparant la mesure de la signature

isotopique du mercure avec les valeurs obtenues par Estrade et al. en 2010 (cf. tableau B-6) nous constatons que les valeurs obtenues pour l'UM et le BCR 482 sont similaires.

**Table B-6: Valeurs des rapports isotopiques comparées avec la littérature pour l'UM-Almàden et le BCR 482** (Estrade et al., 2010b)

Valeurs en ‰		$\delta^{204}\text{Hg}$	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\delta^{201}\text{Hg}$	$\delta^{200}\text{Hg}$	$\delta^{199}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\Delta^{200}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	
UM	Cette étude	-0.91	-0.61	-0.48	-0.30	-0.16	-0.02	0.01	0.00	Moy
		0.34	0.26	0.26	0.19	0.17	0.12	0.10	0.13	2SD(‰) n=56
	Estrade et al. 2010	-	-0.51	-0.41	-0.26	-0.14	-0.03	-0.01	-0.01	Moy (‰)
		-	0.15	0.11	0.10	0.09	0.04	0.06	0.07	2SD (‰) n=10
BCR 482	Cette étude	-2.64	-1.69	-1.92	-0.80	-1.10	-0.65	0.05	-0.65	Moy
		0.42	0.28	0.31	0.16	0.15	0.15	0.09	0.10	2SD(‰) n=24
	Estrade et al. 2010	-	-1.48	-1.71	-0.68	-0.99	-0.62	0.07	-0.60	Moy (‰)
		-	0.24	0.24	0.16	0.17	0.12	0.08	0.08	2SD (‰) n=15

Il est nécessaire de préciser que les résultats présentés dans le tableau ci-dessus sont issus de plusieurs sessions d'analyse ce qui explique la forte variabilité de la mesure (exemple du  $\delta^{202}\text{Hg}$  de l'UM avec une erreur 2SD de 0.26 au lieu de 0.15‰). L'erreur type mesurée lors d'une session d'analyse est de 0.15‰ (2SD).

#### B.4.3.1.2 CVG/DGA-MC-ICP-MS

Contrairement à la technique du CVG nécessitant un signal continu, la méthode du CVG/DGA permet de traiter des signaux de type transitoire (Figure B-13). Par la méthode de calcul proposée par Epov et al. (2010) utilisée principalement pour traiter les signaux lors du couplage entre une chromatographie en phase gazeuse et un multicollecteur, il est possible de déterminer précisément la composition isotopique des échantillons. Comme pour la méthode CVG, la correction de la composition isotopique se fait par « *sample standard bracketing* ». La correction du biais de masse se fait à l'aide de l'introduction simultanée d'une solution de thallium en continu.

Les valeurs obtenues pour la mesure de la composition isotopique du Hg par les deux méthodes d'introduction sont comparées dans la Table B-7. On remarque que la précision

obtenue sur les reproductibilités à long terme sont les mêmes pour les deux systèmes d'introduction (0.26‰ pour le CVG et 0.27‰ pour le CVG/DGA sur le  $\delta^{202}\text{Hg}$ ).

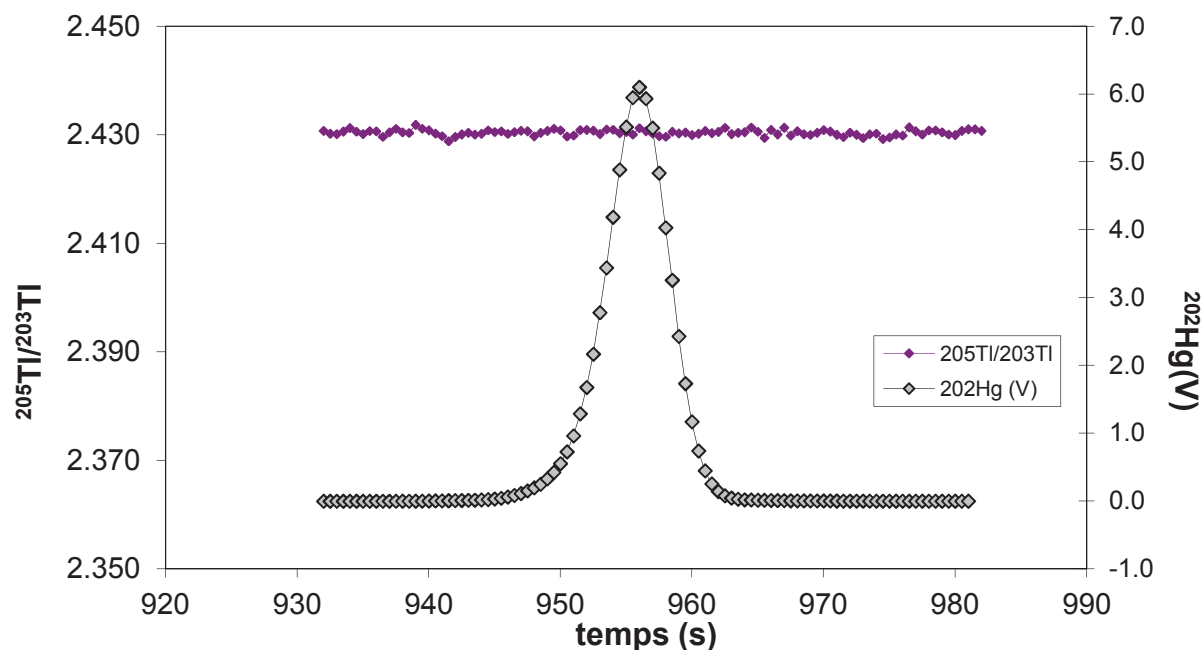


Figure B-13: Exemple de signal obtenu au cours de l'analyse isotopique de mercure avec le couplage CVG/DGA.

Table B-7: Comparaison des valeurs obtenues par CVG et CVG/DGA pour les standards secondaires UM-Almadén et le BCR 482. Les valeurs reportées ici sont les reproductibilités à long terme pour les deux méthodes.

			$\delta^{204}\text{Hg}$	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\delta^{201}\text{Hg}$	$\delta^{200}\text{Hg}$	$\delta^{199}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\Delta^{200}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	<i>n</i>
UM-Almadén	CVG-MC-ICP-MS 1 ppb	Moy (‰)	-0.91	-0.61	-0.48	-0.30	-0.16	-0.02	0.01	0.00	56
		2SD (‰)	0.34	0.26	0.26	0.19	0.17	0.12	0.10	0.13	
	DGA/CVG-MC-ICP-MS 50 ppt	Moy (‰)	-0.85	-0.57	-0.46	-0.27	-0.14	-0.03	0.02	0.00	43
		2SD(‰)	0.43	0.27	0.24	0.21	0.22	0.17	0.14	0.21	
BCR 482	CVG-MC-ICP-MS 1 ppb	Moy (‰)	-2.64	-1.69	-1.92	-0.80	-1.10	-0.65	0.05	-0.65	24
		2SD (‰)	0.42	0.28	0.31	0.16	0.15	0.15	0.09	0.10	
	DGA/CVG-MC-ICP-MS 50 ppt	Moy (‰)	-2.66	-1.70	-1.94	-0.80	-1.08	-0.66	0.06	-0.64	45
		2SD (‰)	0.52	0.33	0.27	0.26	0.20	0.15	0.14	0.15	

Les reproductibilités obtenues pour les BCR 482 sont également proche de celles obtenues par CVG. Il est à noter que si l'on compare seulement deux sessions d'analyse entre elles, le couplage CVG/DGA est 3 fois moins précis que la méthode CVG.

#### B.4.3.2 Plomb

Pour le plomb la validation de la mesure des rapports isotopiques est faite en comparant le NIST 981 et le BCR 482 avec des valeurs issues de la littérature.

Les valeurs présentées dans le Table B-8 sont les résultats obtenus sur une session d'analyse. Les valeurs obtenues pour le NIST 981 sont accord avec d'une part les valeurs certifiées et d'autre part avec les valeurs issues de Cloquet et al. (2006). De plus nous avons une bonne précision analytique, la reproductibilité obtenue pour le rapport  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  est de 104ppm contre 303 ppm pour Cloquet et al.. Il en est de même avec les valeurs du BCR 482 qui sont comparées avec celles également obtenues par Cloquet et al. en 2006. Les valeurs sont en accord avec celles publiées.

**Table B-8: Résultats obtenus pour la composition isotopique du plomb pour le NIST 981 et le BCR 482 comparés avec les résultats de Cloquet et al. (2006)**

			$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
		<b>moyenne</b>	36.72185	15.49161	16.93736	2.16810	0.91464
		<b>certifiée</b>					
<b>NIST 981</b>	<b>mesurées (n=32)</b>	<b>moyenne</b>	36.72184	15.49161	16.93735	2.16810	0.91464
		<b>2sd</b>	0.00382	0.00132	0.00108	0.00008	0.00002
		<b>RSD(ppm)</b>	104	85	70	37	17
		<b>moyenne</b>	36.721	15.4973	16.9391	2.16782	0.91488
<b>Cloquet et al, 2006 n= 71</b>	<b>2sd</b>	0.01100	0.00350	0.00330	0.00036	0.00009	
	<b>RSD (ppm)</b>	303	228	194	167	102	
	<b>moyenne</b>	37.4986	15.5666	17.6149	2.1288	0.8837	
<b>BCR 482</b>	<b>mesurées n=5</b>	<b>2sd</b>	0.00548	0.00176	0.00192	0.00016	0.00002
		<b>RSD (ppm)</b>	136	113	109	72	19
		<b>moyenne</b>	37.49	15.5701	17.6111	2.12879	0.88411
	<b>Cloquet et al, 2006 n=4</b>	<b>2sd</b>	0.02000	0.00700	0.00730	0.00030	0.00010
	<b>RSD (ppm)</b>	528	450	415	143	115	

La méthode de multi-collection est donc optimisée pour la détermination des rapports isotopiques du plomb et du mercure dans nos échantillons.

## **B.5 Modélisation et spatialisation des données**

Les valeurs de concentrations et de compositions isotopiques obtenues pour les lichens collectés sur le département des Pyrénées-Atlantiques ont fait l'objet d'une modélisation. Afin de modéliser la distribution de la contamination sur le territoire, diverses données physiques et d'indicateur liés aux activités anthropiques ont été définis.

Pour les données physiques : bilan hydrique, altitude, distance à l'océan, orientation et la pente, les valeurs sont connues en chaque point de l'espace de la zone étudiée, à savoir les Pyrénées-Atlantiques. Elles sont extraites au niveau du point d'échantillonnage.

Selon les connaissances actuelles, on sait que diverses activités peuvent influencer sur les niveaux de pollution, variant selon les échelles, les polluants etc. Les facteurs explicatifs retenus sont les suivants :

- un indicateur d'intensité industriel (Int Indus)
- un indicateur d'intensité de l'urbanisation (Int Bati)
- un indicateur d'intensité de l'activité agricole (Int Agri)
- un indicateur de l'intensité du trafic routier (Int Route)

Nous avons également opté pour une zone d'intégration de la donnée autour de chaque point d'échantillonnage d'un rayon de 1 km.

Afin d'expliquer les variations des concentrations et de la composition isotopique sur le territoire, des modèles de régression linéaire multiples ont été déterminés à l'aide des données physiques et des données liées à l'activité anthropique.

En général, les modèles de régression sont construits dans le but d'expliquer la variance d'un phénomène (variable dépendante) à l'aide d'une combinaison de facteurs explicatifs (variables indépendantes). Les méthodes progressives ont été privilégiées en particulier la méthode descendante. Dans ce cas, le modèle initial comprend toutes les variables. XLStat retire une à une les variables ayant les plus faibles contributions au modèle, si la variation du coefficient de corrélation n'est pas significative en les éliminant. La procédure est répétée jusqu'à ce que toutes les variables conservées contribuent significativement à l'amélioration de ce coefficient.

Enfin les résultats du modèle obtenus pour chaque paramètre ont été représentés à l'aide du logiciel ArcGIS afin de générer des cartes permettant de visualiser la globalité du modèle obtenu.



# Chapitre C



*Spatialisation de la contribution  
atmosphérique des métaux (Cd, Cu, Hg et  
Pb) à méso-échelle (Pyrénées-Atlantiques,  
Sud-Ouest de la France) en utilisant la  
biosurveillance des lichens épiphytes*





**Chapitre C**    « *Spatialisation de la contribution atmosphérique des métaux (Cd, Cu, Hg et Pb) à méso-échelle (Pyrénées-Atlantiques, Sud-ouest de la France) en utilisant la biosurveillance des lichens épiphytes* »

**“Spatialization of atmospheric metals inputs (Cd, Cu, Hg, Pb) over a meso-scale area (Pyrénées-Atlantiques, Southwestern France) using epiphytic lichens biomonitoring”**

**Julien P.G. Barre<sup>1</sup>, Gaëlle Deletraz<sup>2</sup>, Jérôme Frayret<sup>1</sup> Hervé Pinaly<sup>1</sup>, Olivier F.X. Donard<sup>1</sup>, David Amouroux<sup>1</sup>**

1. *Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE), Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM), UMR 5254 CNRS - Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, France,*
2. *Laboratoire Société, Environnement et Territoire (SET), UMR 5603 CNRS - Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, France,*

**(Soumis à Environmental Science : Processes & Impacts)**

## **C.1 Résumé**

Afin d'évaluer la contamination atmosphérique méso-échelle (Pyrénées-Atlantiques, Sud-ouest de la France), la combinaison entre un échantillonnage intégré et les biomoniteurs (lichens) a été réalisée à l'aide d'un système d'information géographique (SIG). La méthode utilisée intègre les hétérogénéités du territoire et a permis d'optimiser la localisation des sites d'échantillonnage par l'intégration de différentes occupations des sols et des paramètres géographiques. La variabilité temporelle des concentrations en Hg, Cu, Pb et Cd a été évaluée afin de valider la stratégie d'échantillonnage.

La résolution spatiale utilisée dans cette étude donne des informations intéressantes sur la distribution des contaminants. Les concentrations dans les lichens montrent que (1) le Hg est homogène sur le territoire et (2) Cu, Pb et Cd sont plus concentrés sur les zones « anthropisées » que sur les zones « rurales ». Elles montrent également que la zone du Pays Basque (ouest du territoire) est plus contaminée due à la présence de l'aciérie située au nord-ouest du territoire. À proximité de l'aciérie, un enrichissement global en métaux a été détecté confirmant la source locale de contamination sur le Pays Basque. La méthode des régressions linéaires multiples a montré son utilité afin d'évaluer les variations géographiques à l'échelle du territoire.

La stratégie d'échantillonnage mise en place au cours de ce travail a permis de discriminer les zones « anthropisées » des zones « rurales » et démontre l'importance des méthodes intégrées pour l'exploration des contaminations à méso-échelle.

## **C.2 Abstract**

A combination between bio-monitors (lichens) and an integrated sampling strategy using geographical information system (GIS) was conducted to monitor the atmospheric contamination over a meso-scale area (Pyrenees-Atlantiques, Southwestern France). The method used integrates the heterogeneity of the territory and optimizes the localization of the sampling sites over the territory based on the integration of the different land-use areas and geographical parameters. Temporal variability of the atmospheric concentrations of 4 elements (Hg, Cu, Pb and Cd) were assessed to validate the sampling strategy.

The spatial resolution used in this study provides interesting information about the distribution of the contaminants. Concentrations in lichens exhibit that (1) Hg is homogeneous over the territory and (2) Cu, Pb and Cd are more concentrated in “anthropogenized” areas than in “rural” areas. There also showed that concentration levels of the 4 elements are higher for areas from Pays Basque (west of the territory) due to the metal and steel industry in the north western of the territory. In the vicinity of the smelter a global enrichment in metals was detected confirming the local contamination sources on the Pays Basque area (west of the territory). The multiple linear regression model demonstrates its utility to evaluate the geographical variations at the scale of the territory.

The sampling strategy used in this study allows to discriminate the anthropogenized areas to the rural areas and demonstrate the importance of integrated methods to assess contaminations at meso-scale.

### **C.3 Introduction**

Atmospheric reservoir is highly impacted by anthropogenic emissions of contaminants. The study of metals in the atmosphere enables to monitor their emission, their transport and their fate in the environment. Urban and industrial areas are especially concerned by local anthropogenic air pollution and transport of metals in the atmosphere lead to the contamination of remote ecosystems like mountains or forests.

Atmospheric concentrations of trace metal elements are still decreasing in France and Europe for many years (CITEPA/format SECTEN, 2012; Pacyna et al., 2009) except for Cu which is relatively constant. In the atmosphere, the main sources of contaminations comes from anthropogenic activities such as, coal combustion, waste incinerator, road traffic (EMEP, 2011; Pacyna et al., 2009) . Since 2000, atmospheric emissions of Pb, which were the major indicator of road traffic, have drastically decreased with the prohibition of the use of leaded gasoline. Actually in France, the main elements representative of this source are the Cu and Cd (Veschambre et al., 2008). Cu atmospheric emission is related to the transportation and especially the wear of catenaries and brake pads which represent 67% of the total emission and Cd emission comes from motor oil combustion (13%) (CITEPA/format SECTEN, 2012). In addition, more than 50% of the French atmospheric contamination comes from long-range transport (EMEP, 2012). In order to discriminate the local atmospheric contaminations from the long-range deposition, the use of epiphytic lichens allow distinguishing the origin of the contaminants by transplantation or by comparison between contaminated and non-contaminated areas (Garty, 2001)

The monitoring of atmospheric contamination was enhanced by the use of naturally occurring bio-accumulators like lichens for which the growth rate and biodiversity can also drastically be altered by atmospheric contamination (AFNOR, 2008). These proxies are used to determine spatial and temporal variations in atmosphere (Agnan et al., 2013; Conti and Cecchetti, 2001). Epiphytic lichens derive their nutrient from the ambient air with wet and dry deposition (Nash III, 1989). Contrary to vascular plants, lichens do not contain waxy cuticles or root systems and elemental exchange occurs across their entire surface (Nash III, 1996). They are sensitive to air pollutant like SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> and are used as bio-indicators of atmospheric condition at local, regional and global scale (Conti and Cecchetti, 2001; Cuny et al., 2004; Garty, 2001; Garty et al., 2001; Giordano et al., 2013a; Kularatne and de Freitas, 2013; Szczepaniak and Biziuk, 2003) and for tracing pollution sources (Carignan et al., 2005;

Doucet and Carignan, 2001; Estrade et al., 2010a; Loppi and Pirintsos, 2003; Monna et al., 2011). Because of their ability to accumulate trace element, they can be used in situ conditions to make a state of the art of the contamination (Achotegui-Castells et al., 2013; Agnan et al., 2013; Cuny et al., 2004; Scerbo et al., 2002; Veschambre et al., 2008) or to evaluate the local deposition of trace elements by transplantation from background sites (Conti and Cecchetti, 2001; Garty et al., 2001; Giordano et al., 2013a; Kularatne and de Freitas, 2013; Rusu et al., 2006). Lichens present many advantages for monitoring air pollution because they are ubiquitous, easy to sample and can integrate the atmospheric contamination over a period of few years.

One of the issues of this study was to assess the spatial distribution of Hg, Pb, Cu and Cd to realize an inventory of the atmospheric contamination over a heterogeneous territory. To this end, 91 lichens sampling sites were collected over a meso-scale area in Southwestern France on four types of land uses (urban, industrial, agricultural and forest) previously determined with a geographical information system (GIS) tool. The second purpose of this work was to assess the temporal variability of the contamination by making seasonal sampling (June 2010, October and June 2011) on 15 sites and compared the contamination levels with previous studies made on the territory. Finally, the last purpose was to correlate the elemental concentration of the selected contaminants detected in lichens with different geographical variables (elevation, industrial density...) to understand the main parameters involved in the atmospheric contamination on the studied area.

## **C.4 Materials and methods**

### **C.4.1 Investigation area**

The department of the Pyrenees-Atlantiques in southwestern France is heterogeneous. With a surface area of 7645 km<sup>2</sup> and a population of 653 515 inhabitants, the major part of the territory (about 50%) is focus on farming and livestock. The department is surrounded by two natural borders, in the south represented by the Pyrenees Mountain and in the west by the Atlantic Ocean. The variation of the elevation on the territory is of 3000 m implying different kind of climate. In 2012, total precipitation on the territory were of 1040 mm. Prevailing wind on the area are originated of the NW and SE. The two major urban areas around Bayonne (West) and Pau (East), are located on either side of the territory and they account for the

majority of the human activities. Urban, industrial, agricultural and forested areas account for respectively 3.3, 0.4, 51.4 and 28.6% of the total area of the territory.

On the industrial areas of Pays Basque (W) is a steel and metal industry that uses recycled metals as feedstock. According to the Registre Français des Emissions Polluantes (iREP), this local industry has emitted 1340 kg/yr of Pb, 716 kg/yr of Cu and about 30 kg/yr of Cd and Hg in 2011 (Ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie, 2013). On the other hand, according to EMEP data, the territory is principally influenced by long-range transport (more than 60%).

#### **C.4.2 Sampling Strategy: GIS database and sampling site determination**

To investigate the deposition and the possible sources of contaminations over the area, a sampling strategy was performed using a geographical information system tool (ArcGIS) and according to the French norm (NF X43-903, (AFNOR, 2008)). This norm was designed to use lichens as bio-indicators of the environmental quality of urban, industrial and rural areas and determining an index of quality. This norm used an aleatory stratified sampling taking into account the heterogeneity of the studied area. First, the territory was divided in different areas according to the Corine Land Cover data which lists the different land uses in Europe. Further, to evaluate the number of sampling points necessary in each class, the contribution to the mercury atmospheric pollution from each land use was used (CITEPA, 2009). Then to reduce the weight of the largest and/or the most contributing areas, the weighting was made by using the square root of each factor as shown below.

$$\mathbf{Ponderation\ Coefficient} = \sqrt{\mathbf{Area * Contribution\ to\ mercury\ emission}} \quad \text{Eq. C-1}$$

The number of points for each area was proportional to this ponderation coefficient and is reported in table 1. For each class, the sampling points were distributed as follow. For urban areas, points were allocated as a function of the number of inhabitants. For industrial areas, three zones of interest were chosen: the urban areas of Pau and Bayonne (respectively UA Béarn (E) and IA Pays Basque (W)) and the industrial area of Lacq (IA CCL). Finally, for agricultural and forested areas which cover the majority of the department, the distribution of the sampling points was made using bioclimatic parameters such as the distance to the ocean, elevation and the water balance and followed a regular grid (Table C-1).

The investigation area was divided in several subgroups according to their location (Figure C-1). First, the territory was divided in two parts, one in the East named Béarn and the other

in the west named Pays Basque. According to the different land-uses, eight main subgroups were established and named as urban, Industrial, agricultural and forested areas (respectively UA, IA, AA and FA) for the western part (Pays Basque) and eastern part (Béarn). Moreover, industrial areas of Béarn (E) were divided into two subgroups according to their localization: IA CCL for industrial area of the west of the Béarn (E) and IA PPP for industrial area located in the district of Pau city.

**Table C-1: Database used for the determination of the sampling sites over the Pyrénées-Atlantiques department**

<b>Compiled Corine Land Cover category</b>	<b>Area (km<sup>2</sup>)</b>	<b>Contribution to mercury emissions (%)</b>	<b>Coefficient synthesis</b>	<b>Sampling points (based on 150 theoretical points)</b>
<b>Urban areas</b>	254	5	35.6	26
<b>Industrial and commercial areas</b>	34	77.5	51	37
<b>Road and railway networks</b>	2	1	1.6	1
<b>Material extraction</b>	7	11	8.7	6
<b>Building</b>	0.3	1	0.5	1
<b>Agricultural areas and parks</b>	3939	1	62.8	45
<b>Forested areas</b>	2187	1	46.8	34

The non-urban samples were collected at 100 meters of any road to prevent large redeposition of road dust. Urban and industrial sites were collected > 10 m from main roads. In order to reflect the biological diversity of each site, various lichen species were collected and mixed such as *Evernia Prunastri*, *Parmelia Sulcata*, *Parmelia Caperata*, *Hypogymnia Physodes* (Table C-2) to form a composite sample of at least five trees representing an area of 100 m \* 100 m.



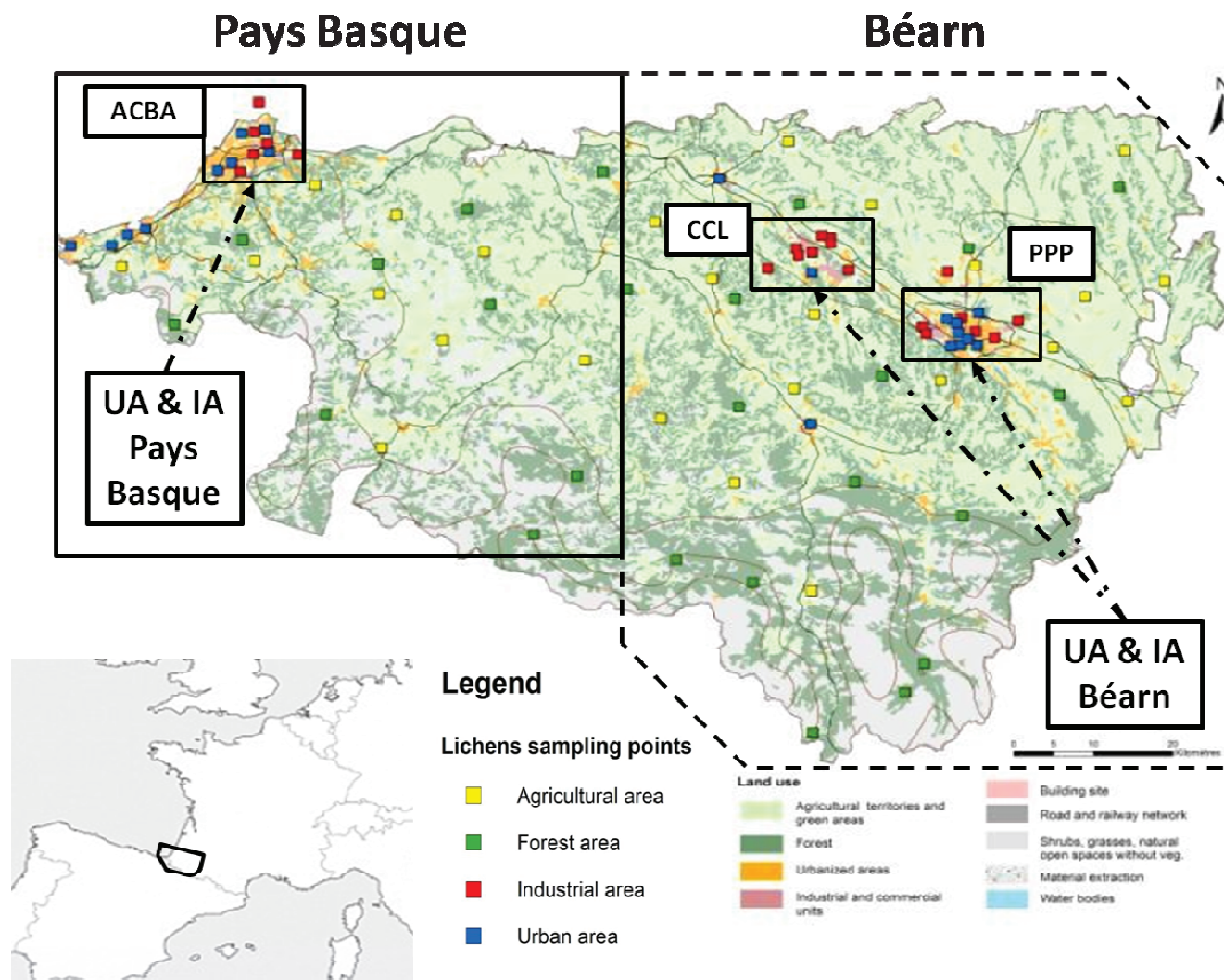


Figure C-1: Map of the sampling area. The Pyrénées-Atlantiques department is located in south-western France. Around 100 samples were collected on 4 different land use areas: urban, industrial, agricultural and forested.

### C.4.3 Sample collection and preparation

The collection was made during three campaigns in June, November 2010, June 2011 and 2012. Some sampling sites were performed during the four campaigns in order to make a interannual comparison and to evaluate the sampling uncertainty of the method. Sampling sites are represented in Figure C-1. The samples were collected with gloves and stainless steel tools at a height between 1 and 2 meters on the tree. They were immediately packed in zip-lock PE bags and placed into a freezer (-20°C) back to the laboratory.

Lichens were freeze dried, and subsequently separated from their substratum (bark, mosses...) and about 2 to 3 g of material was ground with a mixer mill (Retsch, MM200) in Teflon bowl for 10 minutes. Then, powder was stored in glass vials and placed to the freezer (-18°C).

**Table C-2: Description of general parameters of the sampling strategy and types of areas sampled during two years. Percentage in brackets is the average quantity of each lichen species collected on each land uses type.**

	<b>ID</b>	<b>Area Description</b>	<b>Number of sampling points</b>	<b>Numbers of interannual points</b>	<b>Lichens species</b>
<b>Urban areas</b>	<b>UA</b>	Area located in city center or in edge of city	20	3	
<i>Béarn</i>			11	2	<i>Parmelia Caperata</i> (30%), <i>Parmelia sulcata</i> (60%), <i>Hypogymnia physodes</i> (10%)
<i>Pays Basque</i>			9	1	
<b>Industrial areas</b>	<b>IA</b>	Areas located near industrial or commercial zones	22	4	
<i>Béarn</i>			15	2	<i>Parmelia Caperata</i> (15%), <i>Parmelia sulcata</i> (25%), <i>Hypogymnia physodes</i> (10%), <i>Evernia prunastri</i> (25%), <i>Usnea sp.</i> (15%), <i>Lobaria pulmonaria</i> (10%)
<i>Pays Basque</i>			7	2	
<b>Agricultural areas</b>	<b>AA</b>	Groves or forest near fields or pastoral areas	24	4	
<b>Forested areas</b>	<b>FA</b>	Forest far from human activities	24	5	

### C.4.4 Elemental analysis

The powder of lichens samples were analyzed by direct total analyses techniques to determine the concentrations in trace metals elements.

Mercury concentrations are determined by an advance mercury analyzer (AMA 254, LECO, LOD = 0.02 ng). The analyses of the lead, copper and cadmium concentration were performed

by atomic absorption spectrometry with a graphite furnace (GFAAS ContrAA 700, Analytik Jena). Limit of detection were for Cd, Cu and Pb respectively of 0.4 µg/kg, 0.7 mg/kg, and 0.4 mg/kg. According to each element, atomization procedures were modified and a modifier was added for Cu and Cd (Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) to reduce the volatility of these elements.

In order to evaluate the quality of the analytical procedures, two reference materials were analyzed with the same procedures applied to our lichens, BCR CRM 482 (*Pseudevernia furfuracea*) and IAEA 336 (*Evernia prunastri*). For all analyses results were compared to certified or recommended values and are compiled in Table C-3. Moreover, a comparison between results of GF-AAS and ICP-MS was performed (Table C-3).

**Table C-3: Values obtained on GF-AAS (Cd, Cu, Pb) for BCR 482 (n=9) and IAEA-336 (n=3) and on AMA 254 (Hg, n=5) with certified and recommended values and results obtained on ICP-MS technique for Cd, Cu and Pb.**

In mg/kg dry weight		Cd	Cu	Hg	Pb
	<b>Direct total analysis</b>	0.56 ± 0.04	7.5 ± 0.4	0.43 ± 0.03	41.5 ± 1.5
<b>BCR 482</b>	<b>Certified</b>	0.56 ± 0.02	7.0 ± 0.2	0.48 ± 0.02	40.9 ± 1.4
	<b>ICP-MS (n=8)</b>	0.57 ± 0.02	7.0 ± 0.1	na	40.1 ± 0.9
	<b>Direct total analysis</b>	0.13 ± 0.02	3.7 ± 0.5	0.15 ± 0.01	4.8 ± 0.8
<b>IAEA 336</b>	<b>Recommended</b>	0.12 ± 0.02	3.6 ± 0.5	0.20 ± 0.04	4.9 ± 0.6
	<b>ICP-MS (n=7)</b>	0.13 ± 0.01	3.5 ± 0.2	na	4.6 ± 0.3

For ICP-MS analyses (Thermo X2), the mineralization of referenced materials were performed using a high pressure asher (HPA-S, Anton-Paar) (Estrade et al., 2010b). Between 0.5 to 1g of reference material was digested with 5mL of subboiled HNO<sub>3</sub> at 300°C and 100 bars for 4 hours in a special quartz vessel. Digest was then placed into a glass vials and quartz vessel are rinsed with 2 x 1mL of milliQ water and added to the sample. Procedural blank were performed with the same protocol and appears to be lower than 3ng/L for Pb and Cd and 11ng/L for Cu.

## **C.4.5 Spatialization**

### **C.4.5.1 Statistical analysis**

To explain the variations of the concentration measured in lichens (dependent variables) using a combination of explanatory factors (independent variables), a multiple linear regression model was used (XLSTAT 2011). The constraints are linked to the availability of the data as coverages spatially continuous or modelizable. The integration area size of the datum around each sampling point (zonal statistics) was tested and a 1 km radius was selected. The independent variables retained were either physical parameters (water balance, elevation, distance to the coast, orientation, slope for which we retain the mean value), or anthropogenic parameters: an industrial intensity indicator (Industrial density (Ind Den: sum of building height/m<sup>2</sup>), an urbanization density indicator (Building density (Bui Den: sum of building height/m<sup>2</sup>), an agricultural activity density indicator (Agri Den: % of the buffer area) and a road traffic density indicator (Road Den: sum of road width/m<sup>2</sup>). These data were statistically explored using in a first approach linear regression model and if necessary with polynomial regression to explain the variations observed.

### **C.4.5.2 Prediction and spatialization model**

To describe the main parameters involved in the spatial distribution of the contaminant, a linear regression model was used with a backward elimination. The initial model includes all the variables and then variables with the lowest contribution are removed. The procedure is repeated until all variables retained significantly contribute to the improvement of the  $r^2$ . Moreover, because the linear regression model needs to work with variables having a normal distribution, the variability of Pb and Cd concentration was rectified with a logarithmic function. The variable distance to the coast was removed from the calculation because the anthropogenized area from the west of the territory located on the coast is more contaminated giving to this factor a higher weight and implying a bias in the model.

## **C.5 Results and Discussion**

### **C.5.1 Assessment of lichen sampling uncertainty: seasonal variability**

To evaluate the sampling variability during the different sampling campaign, about 15 sites of different type were chosen to investigate the seasonal and interannual variations of the measured concentrations (Table C-2). To have a good estimation of these variations, at least 3

seasons are necessary. The standard deviations of the elemental concentrations measured at different sampling sessions in epiphytic lichens are plotted in

Figure C-2. In order to determine the sampling uncertainty, these standard deviations of each land use area named here  $SD_a$  was compared to the standard deviation from the reference material BCR 482 (named  $SD_s$ ). Standard deviations of the Hg concentrations ranged from 0.003 and 0.05 mg/kg and are closed to SD of BCR 482 (0.03 mg/kg). It reveals that mercury is relatively homogeneous during this period. This homogeneity comes from the gaseous form of mercury which is predominant in the atmosphere (Estrade et al., 2010a). On the contrary, standard deviations on sampling sites ranged for Pb between 0.5 to 9.7 mg/kg (BCR 482: 1.5mg/kg), for Cu between 0.1 and 4.9 mg/kg (BCR 482: 0.4 mg/kg) and for Cd between 0.01 and 1.2 mg/kg (BCR 482: 0.04 mg/kg). These standard deviations obtained for interannual samples are higher than standard deviation of BCR 482. These elements which are related to the particular phase, exhibit larger variation during the period and especially in “anthropogenized” areas (urban and industrial) where contaminated particles are more abundant than in forested areas. The comparison between the concentration levels in lichens during June 2010, 2011 and October 2010 does not exhibit a clear link between season and concentrations. The coefficient of variation (CV in %) ranged for Hg from 2.0 to 31.9%, for Pb from 8.7 to 85.2%, for Cu from 0.9 to 40.6% and for Cd from 4.4 to 67.1%.

Moreover, mean precipitations on the territory show that rainfalls are less important before October than June. Some authors exhibit a decrease of the metal load when rainfall increase (Bačkor and Loppi, 2009; Kularatne and de Freitas, 2013; Russell Flegal et al., 2010). A link between dry and wet season was demonstrated, but variations of the concentration in our lichens do not demonstrate this assertion. We can assume that large variations of the elemental composition in Cu, Cd and Pb (> 30%) are linked to the washout of particles during rainfall. Variations of the concentrations observed for Cu and Pb are higher in anthropogenized areas (UA and IA) than in rural areas (AA and FA). This suggest that composite sampling, integrating several species over a limited area, have no influence on the concentration measured on each sites and that season have a limited influence on the variation of the concentrations.

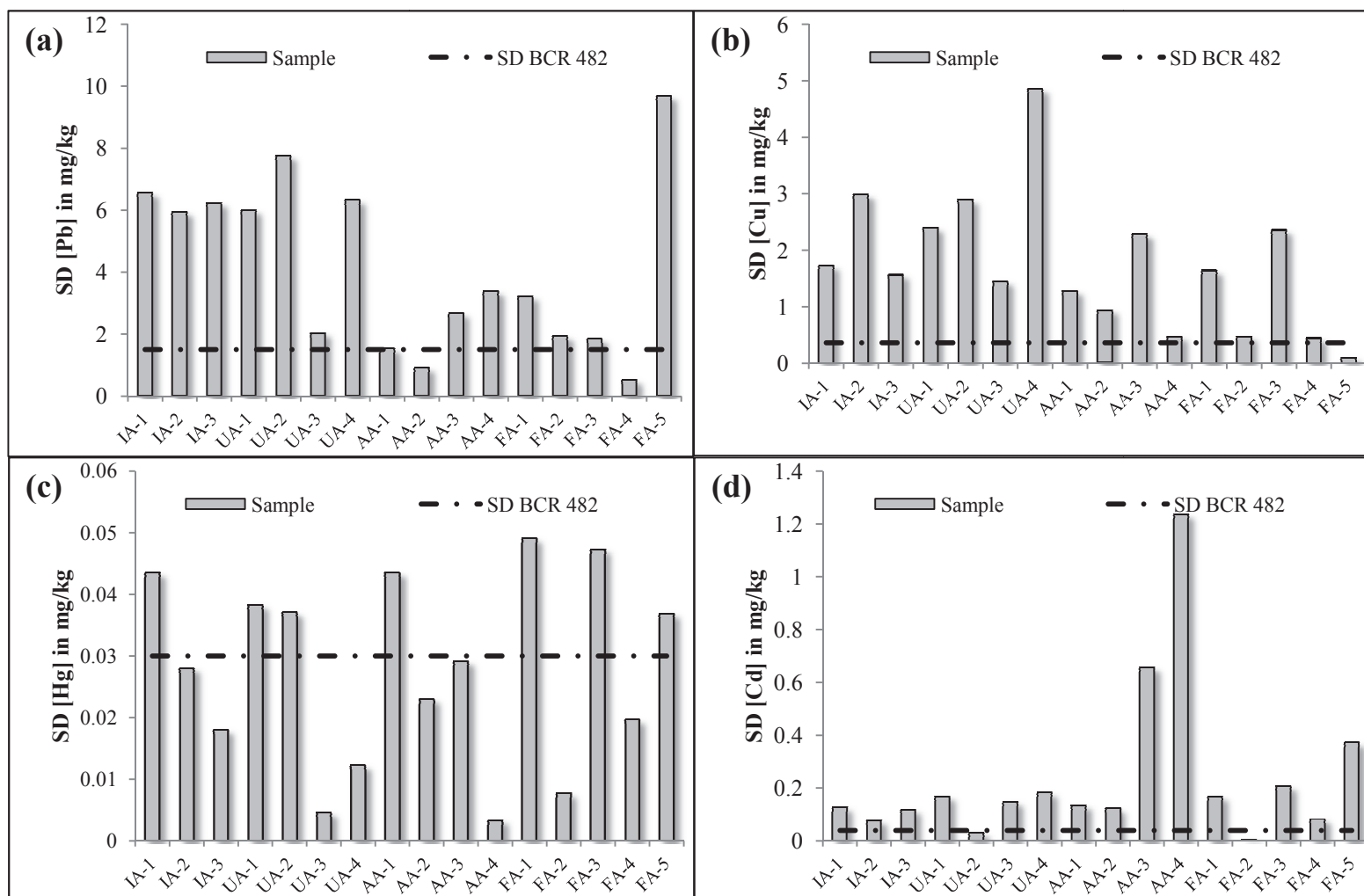


Figure C-2: Combined evaluation of sampling uncertainty and seasonal variations on urban (UA), industrial (IA), agricultural (AA) and forested areas (FA) during four sampling campaigns (June 2010, October 2010, June 2011 and June 2012) for (a) Pb, (b) Cu, (c) Hg and (d) Cd.

## C.5.2 Trace metal concentration over the territory

### C.5.2.1 Spatial distribution of the selected metals

The spatial distribution of the selected metals can be evaluated by spatial representation (Figure C-3) or by evaluating the statistical distribution of the concentration as a function of the land use (Figure C-4). The variation of the concentration of the four contaminants is given in Table C-4.

**Table C-4: Concentrations of Hg, Pb, Cu, Cd for urban, industrial, agricultural, forested areas and contaminated points (CPIA) of the Pays Basque (w) on the Pyrenees-Atlantiques territory.**

	n	Hg (mg/kg)	RSD (%)	Pb (mg/kg)	RSD (%)	Cu (mg/kg)	RSD (%)	Cd (mg/kg)	RSD (%)
<b>Urban area (UA)</b>	28	0.13 ± 0.04	33	10.6 ± 7.6	72	9.7 ± 2.9	30	0.36 ± 0.20	55
<b>Industrial area (IA)</b>	27	0.15 ± 0.05	35	12.9 ± 10.5	81	9.3 ± 4.5	48	0.34 ± 0.19	57
<b>Agricultural area (AA)</b>	28	0.14 ± 0.04	29	5.9 ± 4.8	81	7.4 ± 2.0	27	0.32 ± 0.18	55
<b>Forest area (FA)</b>	32	0.14 ± 0.03	24	6.3 ± 4.4	70	6.4 ± 3.1	48	0.35 ± 0.23	66
<b>CPIA-1</b>	1	0.15	-	28.5	-	25	-	0.75	-
<b>CPIA-2</b>	1	0.56	-	218	-	62	-	2.38	-
<b>CPIA-3</b>	1	0.85	-	230	-	62	-	2.06	-
<b>CPIA-4</b>	1	0.14	-	18.3	-	14	-	0.77	-

Agricultural and forested areas (named as “rural” areas) exhibit similar contamination levels and concentrations are relatively homogeneous on the study area for the four contaminants (respectively in mg/kg for Cu, Pb, Hg and Cd  $5.9 \pm 4.8$ ,  $7.4 \pm 2.0$ ,  $0.14 \pm 0.04$  and  $0.32 \pm 0.18$  versus  $6.3 \pm 4.4$ ,  $6.4 \pm 3.1$ ,  $0.14 \pm 0.03$  and  $0.35 \pm 0.23$ , t-test,  $P > 0.05$ ). On the contrary, contamination levels in urban and industrial areas, named as “anthropogenized” areas, are different for each element. In the case of Hg and Cd, urban ( $0.13 \pm 0.04$  and  $0.36 \pm 0.20$  mg/kg) and industrial areas ( $0.15 \pm 0.05$  and  $0.34 \pm 0.19$ ) show the same pattern of concentrations than “rural” areas (t-test,  $P > 0.05$ ). For Cu and Pb, urban and industrial areas are clearly more contaminated than agricultural and forested areas (t-test,  $P < 0.05$ ) and exhibit large range of concentrations (mean ± SD for Cu and Pb:  $9.5 \pm 3.7$  and  $11.7 \pm 9.1$  mg/kg) which implies a strong influence of local emission sources linked to human activities. However, concentrations for industrial areas display a larger concentration range, except for Cd. Hg and Cd concentrations are globally homogeneous over the whole territory and do not display large differences between “anthropogenized” and “rural” areas (respectively  $0.14 \pm 0.05$  and  $0.14 \pm 0.04$  mg/kg, t-test  $P > 0.05$ ).



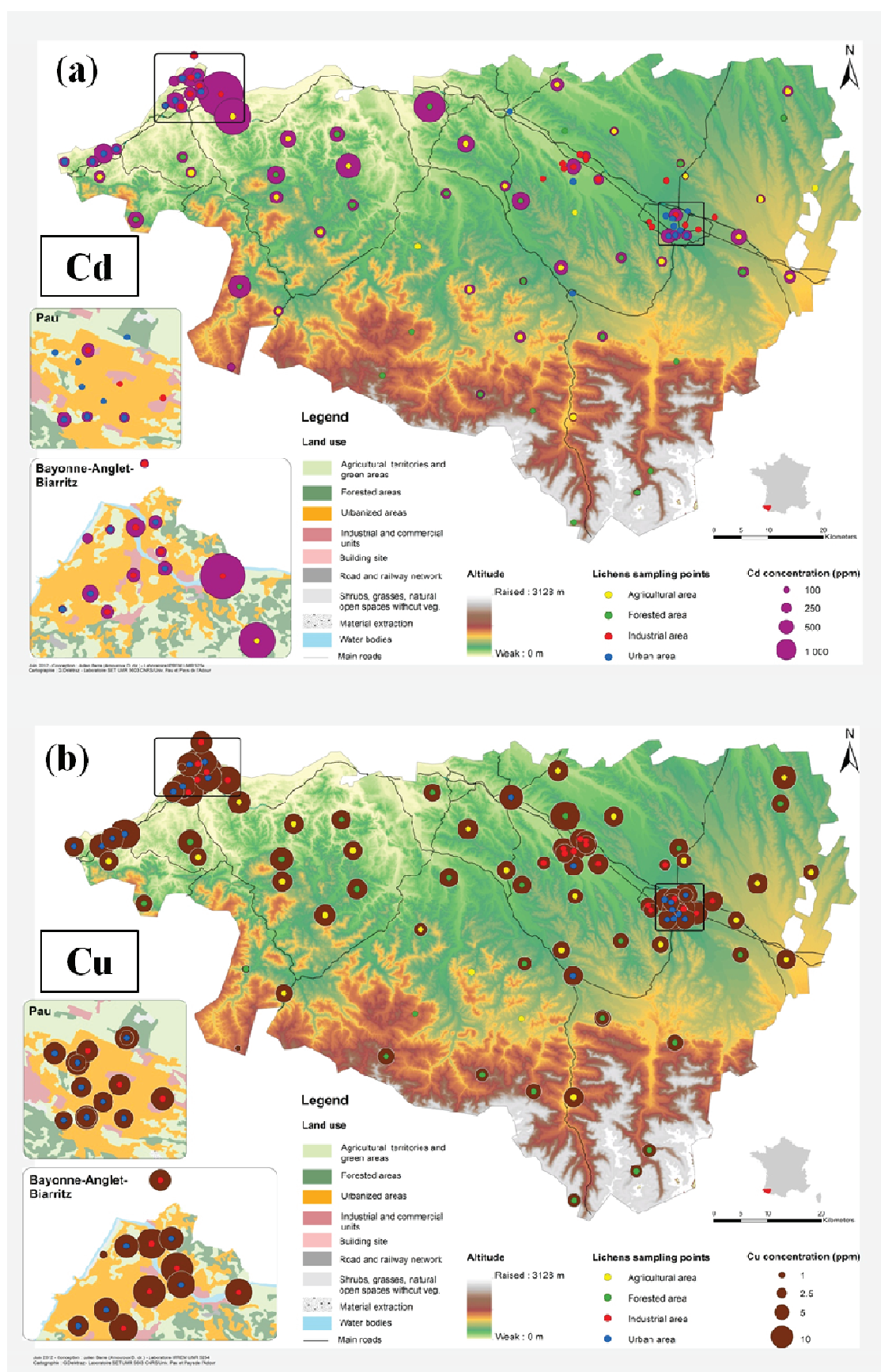


Figure C-3: Mapping of the elemental concentration of (a) cadmium, (b) copper, (c) lead and (d) mercury.



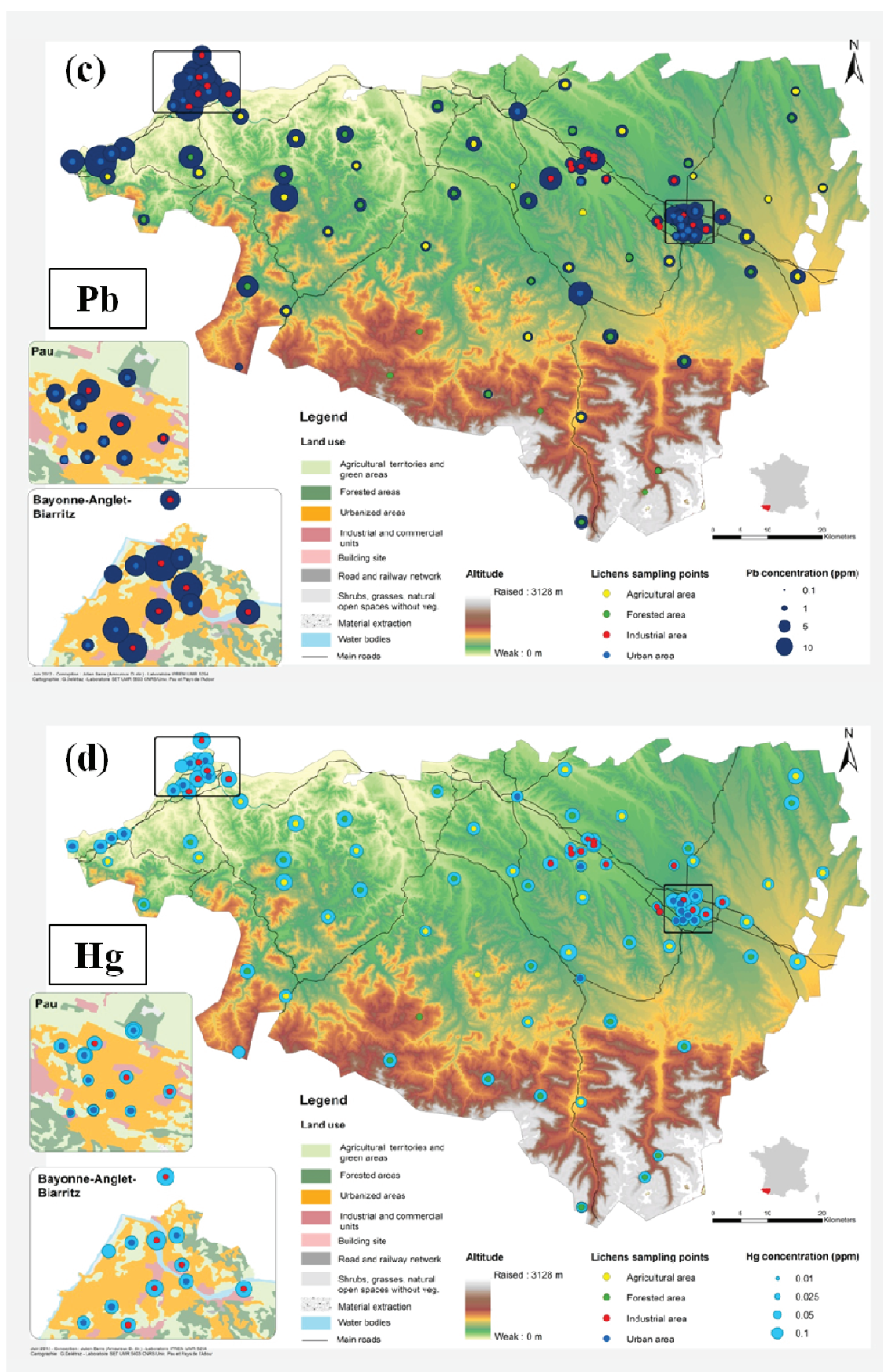
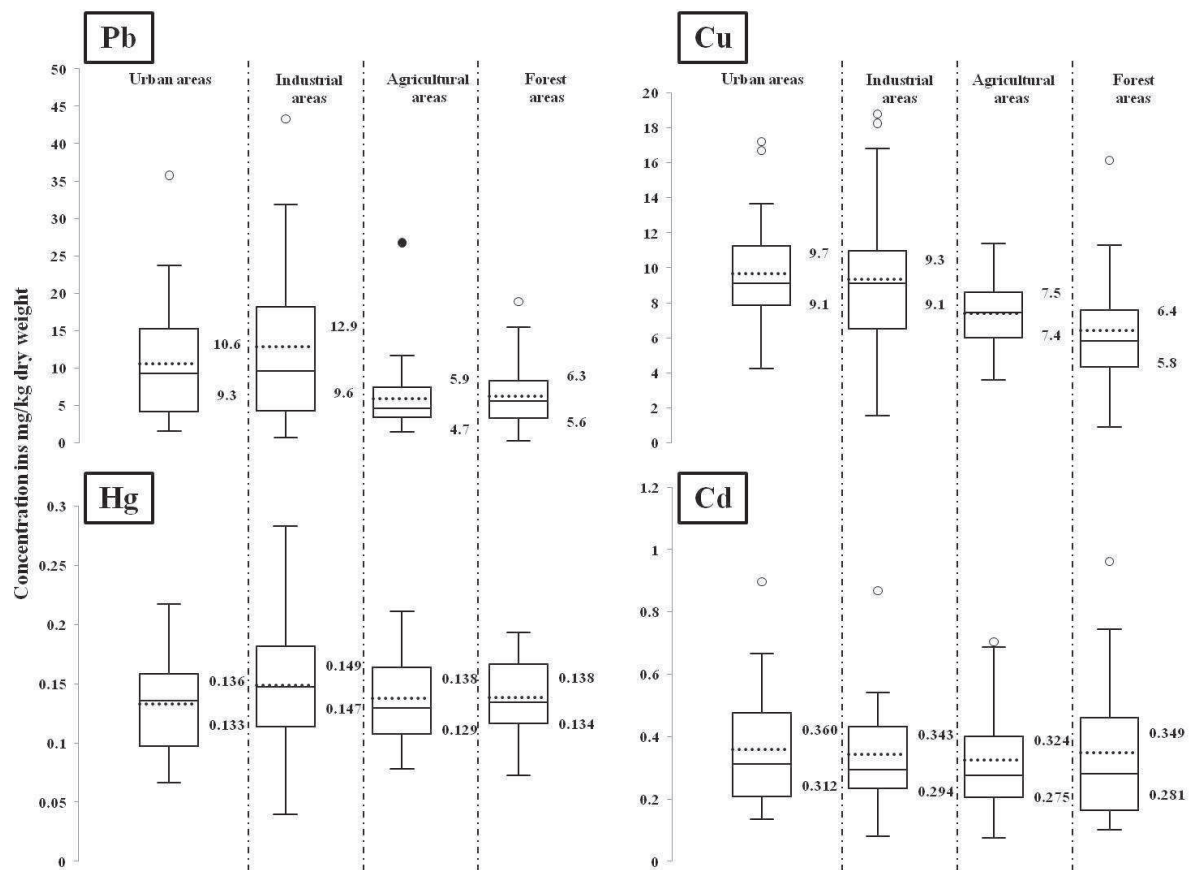


Figure C-3 (suite) : Mapping of the elemental concentration of (a) cadmium, (b) copper, (c) lead and (d) mercury.



**Figure C-4: Distribution of the elemental concentrations for each land use area (urban, industrial, agricultural and forest) for (a) Pb, (b) Cu, (c) Hg and (d) Cd. Outliers are represented by open and filled circles. Dotted and dark lines represent respectively the mean and the median.**

A focus on “rural” areas exhibits several trends according to the distance to the coast and the water balance (correlate with the elevation). First, Cu and Hg are negatively correlated with the water balance (Spearman correlation,  $P < 0.05$  and  $P = 0.07$ ) and the distance to the coast (Spearman,  $P < 0.05$  and  $P = 0.07$ ). On the other hand, Pb and Cd are only negatively correlated with the distance to the coast (Spearman,  $P < 0.05$ , for water balance  $P(\text{Cd}) = 0.273$  and  $P(\text{Pb}) = 0.291$ ). These results mean that the littoral is most contaminated in these 4 elements and high altitude locations are less contaminated in Hg and Cu and are maybe representative of the long range transport whereas low elevation sites are representative of the “regional” atmospheric background. Finally, for some location near Bayonne, Cd concentrations exhibit some outliers near Mouguerre, a little city close to IA ACBA (W of Pays Basque), probably linked to the vicinity of an anthropogenic activities area. These points called ZI 1, ZA 22 and

ZF 18 have Cd concentrations of 4.88, 3.15 and 2.32 mg/kg. ZI1 and ZA 22 are characterized by high concentrations of Pb, Cu and Hg confirming an enrichment of the metal content by anthropogenic activities. These points are located at the south-east of the steel plant and main winds in the region are coming from north-west and south-south-east. On the contrary, ZF 18 does not display high concentrations of Pb and Cu. This site not located in the vicinity of the steel plant and its enrichment in Cd seems to be unrelated to metallic pollution.

### C.5.2.2 Contaminations levels in the different anthropogenized areas

To explain the larger variability observed for urban and industrial areas, there were divided in subgroup according to their sampling location (Figure C-5).

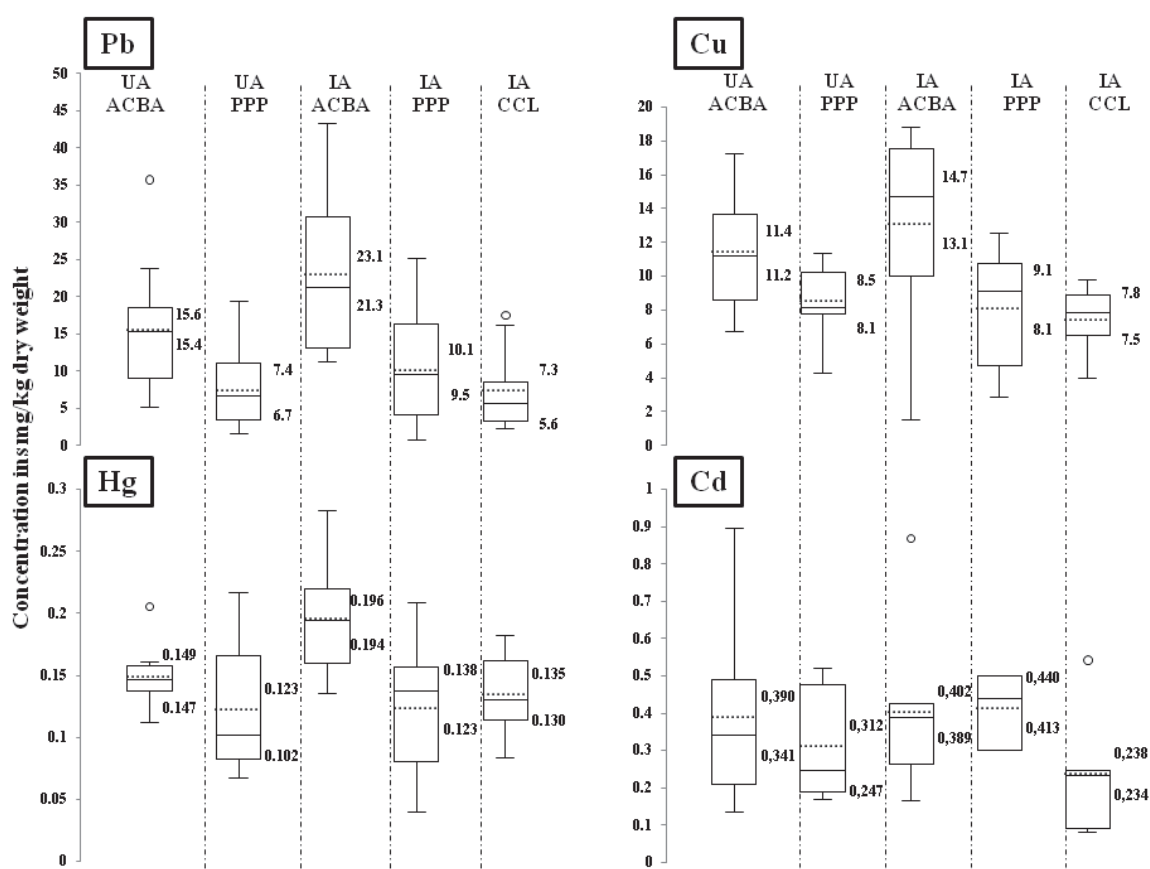


Figure C-5: Comparison of elemental concentrations for each subgroup for Pb, Cu, Hg and Cd. Outliers are represented by open and filled circles. Dotted and dark lines represent respectively the mean and the median. UA and IA ACBA are urban and industrial areas in the district of Bayonne city (W), UA and IA PPP are urban and industrial areas in the district of Pau city (E) and IA CCL are industrial areas of the East of the Béarn.

Sampling points selected in the west of the territory and noted as ACBA (W of Pays Basque) display that industrial and urban areas are respectively 1.6 and 1.2 times more contaminated in Hg than in Pau city (t-test,  $P < 0.05$  for industrial areas and  $P = 0.075$  for urban areas). Pb and

Cu show similar trends with industrial areas of ACBA (W) which have concentration respectively 2.3 and 1.6 times higher than PPP (E) (t-test  $P < 0.05$ ). Moreover, industrial area of CCL (W of Béarn), which is the largest industrial areas of the department, exhibit similar contamination level than Pau city (t-test  $P < 0.05$  for all the elements). The presence of the steel industry close to the area ACBA (W) partly explains this contamination. Supplementary locations selected around the steel industry enhance this assumption. CPIA-2 and CPIA-3 (SW of the steel industry) exhibit high concentrations in Hg (0.558 and 0.858 mg/kg), Pb (218 and 230 mg/kg), Cu (62 mg/kg for both location) and Cd (4.8 and 3.8 mg/kg). CPIA-1 (N of the steel industry) and CPIA-4 (S of the steel industry) display lower concentrations similar to concentrations measured for IA ACBA. Values measured on these sites confirm that the steel industry is a major emitter of heavy metals on the Pays Basque area (W) and contribute to the atmospheric contamination detected in urban and industrial areas. Measurement of metals in particles made by ADEME (French Ministry of Environment) exhibit that particles contain more Pb and Cd in Boucau (small town close to Bayonne and located near the industrial harbor district) in 2010 (AirAq, 2011) than in Pau in 2007 (AirAq, 2007) (respectively for Cd and Pb: 0.78 and 60.5 ng/m<sup>3</sup> in Boucau and 0.15 and 10.1 ng/m<sup>3</sup> in Pau) due to the atmospheric contamination induced by the steel industry. Particles and lichens provide the same information about the contamination on the Pays Basque area (W).

### **C.5.3 Comparison with previous study**

#### **C.5.3.1 Comparison with previous investigation in the Aspe valley and Pau city in 2002/2004**

Data obtained were compared with a previous study conducted in the Aspe valley and in Pau city during the period 2002 to 2004 (Veschambre et al., 2008). This comparison made on Cu, Cd and Pb covers two sites: one composite urban site in Pau city (composite of 4 samples: Pau 1-2-3 and 4) and one remote site above the Somport tunnel (Pyr 08, ~1700 m) (Table C-5). The “remote” site does not exhibit large variation in Cd, Cu and Pb concentration between 2004 and 2010. Urban point shows (1) that Cd concentrations are constant between these two periods and (2) a significant decrease in Cu and Pb contamination levels in the city of Pau (for Cu  $19 \pm 4$  to  $9.3 \pm 4.5$  mg/kg dry weight and Pb from  $28 \pm 28$  to  $7.3 \pm 2.3$  mg/kg dry weight). This decrease is consistent with the reduction of lead emission since 1990 in France (CITEPA, 2009) and especially since the prohibition of the use of leaded gasoline also observed by several authors (Cloquet et al., 2006; Grousset et al., 1994; Pacyna et al., 2009).

Since 2004 in France, total Pb emissions also decreased from 128 tons/yr to 81 tons/yr and principally in tertiary and energy transformation which explain the lowest concentration detected in lichens in 2010-2012. Total emissions of Cu to the atmosphere between 2004 and 2010 stayed constant but emissions linked to road traffic increased of about 15% (CITEPA/format SECTEN, 2012). On the other hand, emissions coming from energy transformation, industry and tertiary exhibit large decrease (about 30%). It seems that the major decrease in Cu concentration in the lichens is linked to these decreasing sources.

#### **C.5.3.2 Comparison of concentration levels with French and European data**

Concentration levels in lichens from Pyrenees-Atlantiques lichens are consistent with the concentrations reported in other studies (Agnan et al., 2013; Bargagli et al., 2002; Basile et al., 2008; Doucet and Carignan, 2001; Loppi and Pirintsos, 2003; Veschambre et al., 2008). In Table C-5 are represented the data from some previous studies conducted in France and in Europe.

“Rural” areas present the same range of contaminations levels compared to other rural areas in France and Italy except for Cd which is more concentrated compared to values obtained in 2002-2004 (Veschambre et al., 2008) and values obtained in a closer area (Agnan et al., 2013). However, similar values of Cd were observed in other French and European regions (Doucet and Carignan, 2001; Loppi and Pirintsos, 2003; Rizzio and Bergamaschi, 2001). Pb concentrations measured in lichens from rural sites are quite similar with other European Background sites (Agnan et al., 2013; Basile et al., 2008; Loppi and Pirintsos, 2003; Veschambre et al., 2008). Values obtained by Doucet et Carignan (2001) in lichens sampled in 1995 are 2 times higher than those from forested and agricultural areas. Between 1995 and 2010, lead emissions have decreased about 95% implying a diminution of concentrations in atmospheric bioaccumulators. Rizzio et al. (2001) observed high Pb concentration in a national park in the north of Italy. These concentrations compared to urban areas close to this background sites seems indicate a contamination by the local atmospheric background impacted by the wool industries on the area. Epiphytic lichens from rural areas of this study represent the regional atmospheric background with low metal contamination.

**Table C-5: Mean and standard deviation of measured elements (Pb, Cu, Hg and Cd) in epiphytic lichens and in French and European lichens in industrials and urban areas and sites far from anthropogenic sources.**

This study (2010-2012)			Veschambre et al., 2008 (Veschambre et al., 2008)	Agnan et al., 2013 (Agnan et al., 2013)	Estrade et al., 2010b (Estrade et al., 2010a)		Basile et al., 2008 (Basile et al., 2008)	Cuny et al. 2004 (Cuny et al., 2004)	Loppi et al., 2003 (Loppi and Pirintsos, 2003)	Bargagli et al. 2002 (Bargagli et al., 2002)	Rizzio et al., 2001 (Rizzio and Bergamaschi, 2001)	Doucet and Carignan 2001 (Doucet and Carignan, 2001)
Location	SW France		Pau (SW France) 2004	Albi (SW France)	Metz (NE France)		North of Naples (Italy)	North France	Southern Tuscane (Italy)		Northern Italy	
Land use type	Urban areas	Industrial areas	Urban areas	Urban areas	Urban areas	Industrial areas (sites + valley)	Urban area (after 3 months of exposure)	Industrial areas	Mining area		Urban sites	
mg/kg												
Pb	10.6 ± 7.6	12.9 ± 10.4	28 ± 28	8.38 ± 3.87	-	-	16.7 ± 4.9	41 ± 36	3.9 ± 2.6	35 ± 5		
Cu	9.6 ± 2.9	9.3 ± 4.5	19 ± 4	6.49 ± 2.56	-	-	5.0 ± 1.9	-	5.8 ± 5.5	5.3 ± 1.9		
Hg	0.13 ± 0.04	0.15 ± 0.05	-	-	0.11 ± 0.03	0.11 ± 0.02	-	0.2 ± 0.09	0.17 ± 0.08			
Cd	0.34 ± 0.19	0.36 ± 0.20	0.26 ± 0.11	0.14 ± 0.08	-	-	0.32 ± 0.06	0.9 ± 0.53	0.26 ± 0.11	0.32 ± 0.10		
Location	SW France		Aspe valley (SW France) 2002/2004	Hautpoul (SW France)	Metz (NE France)		North of Naples (Italy)	Central Italy		Northern Italy		Metz (NE France)
Land use type	Agricultural areas	Forested areas	Rural areas	Rural areas	Rural areas		Background site	Upland forest		National parc		Rural sites
mg/kg												
Pb	5.9 ± 4.7	6.3 ± 4.4	5.3 ± 2.9	4.31 ± 1.44	-		5.1 ± 0.9	6.4 ± 0.3		31 ± 7		11 ± 15
Cu	7.4 ± 2.0	6.4 ± 3.1	4.5 ± 2.6	4.69 ± 0.51	-		2.5 ± 0.8	7.1 ± 0.8		3.7 ± 2.7		4.0 ± 2.3
Hg	0.14 ± 0.04	0.14 ± 0.03	-	-	0.11 ± 0.03		-	0.10 ± 0.01		-		-
Cd	0.32 ± 0.18	0.35 ± 0.23	0.18 ± 0.15	0.10 ± 0.03	-		0.19 ± 0.05	0.56 ± 0.04		0.28 ± 0.19		0.33 ± 0.23



Anthropogenized areas present Cu contaminations 1.5 to 2x higher than concentrations measured in Italy and in France (Agnan et al., 2013; Bargagli et al., 2002; Basile et al., 2008; Rizzio and Bergamaschi, 2001). “Anthropogenized” areas from ACBA are especially more contaminated due to the vicinity of the steel industry. Pb and Cd in Pau area are close to their concentrations in Albi city (Agnan et al., 2013) and lower than in northern France (Cuny et al., 2004) and northern Italy (Rizzio and Bergamaschi, 2001). They confirm the diminution of Pb and Cd atmospheric inputs during recent years. Others authors also observed a decrease of Pb concentrations in lichen samples from urban and industrial areas (Brunialti and Frati, 2007; Cuny et al., 2004; Loppi and Pirintsos, 2003) They attributed it to the decrease of the use of leaded additives in gasoline. On the contrary, ACBA anthropogenized areas exhibit higher contamination levels approaching concentrations observed in highly contaminated areas mainly impacted by industrial facilities (coal burning installation and wool industries) (Cuny et al., 2004; Rizzio and Bergamaschi, 2001). Urban areas in the vicinity of these industries are also highly polluted as for urban areas of ACBA. We can assume that urban and industrial areas of Pau city are representative of urban environments contrary to UA ACBA and IA ACBA representative of sites impacted by industrial activities.

#### **C.5.4 Concentration as a function of geographical variables: trends and spatialization**

Determination coefficients of linear regression model are exposed in Table C-6 and Figure C-6. Multiple linear regression model (MLRM) provides statistically significant results for Cu ( $r^2=0.48$ ) and Pb ( $r^2=0.41$ ) and exhibits similar variables to explain their distribution: road density, water balance and elevation (linked to water balance). The negative coefficients between concentrations and elevation (respectively -0.569 for Cu and -0.610 for Pb) shows that elevation plays a major role in the variability of Cu and Pb. The presence of road density as a major variable is consistent with the assumption of road traffic as a major source of contamination of Pb and Cu. Indeed, Cu and Pb are considered as representative elements of road traffic (Johansson et al., 2009; Sternbeck et al., 2002; Thorpe and Harrison, 2008) and are more concentrated in urban environments. Frati et al. (2005) observed an increase of lead in lichens and explained that vehicular traffic is still an important local source of lead in a urban area (Jesi, central Italy). The resuspension of soil particles containing lead additives can also be a major source of Pb in lichens (Cloquet et al., 2006; Veschambre et al., 2008). MLRM shows that industrial density and orientation ( $r$  of 0.215 and 0.199) are predominant variables for Cu because Cu concentration was higher in anthropogenized areas and especially

in industrial areas from the west of the studied territory. Excluding road traffic, representing in France about 92% of the total emission of Cu (CITEPA/format SECTEN, 2012), industrial emission of Cu (5% of total emissions) comes mainly from non-ferrous industries, waste incinerator and steel industries (Pacyna and Pacyna, 2001). For Pb, the MLRM does not show industrial density as a predominant factor of the contamination distribution, although IA Pays Basque (W) is strongly impacted by the steel industry. The sampling strategy does not take into account point sources and is not sufficient to explain the whole variability of contaminant distribution.

**Table C-6: Correlation coefficient of linear regression model and for each geographical variable with trace metal concentrations**

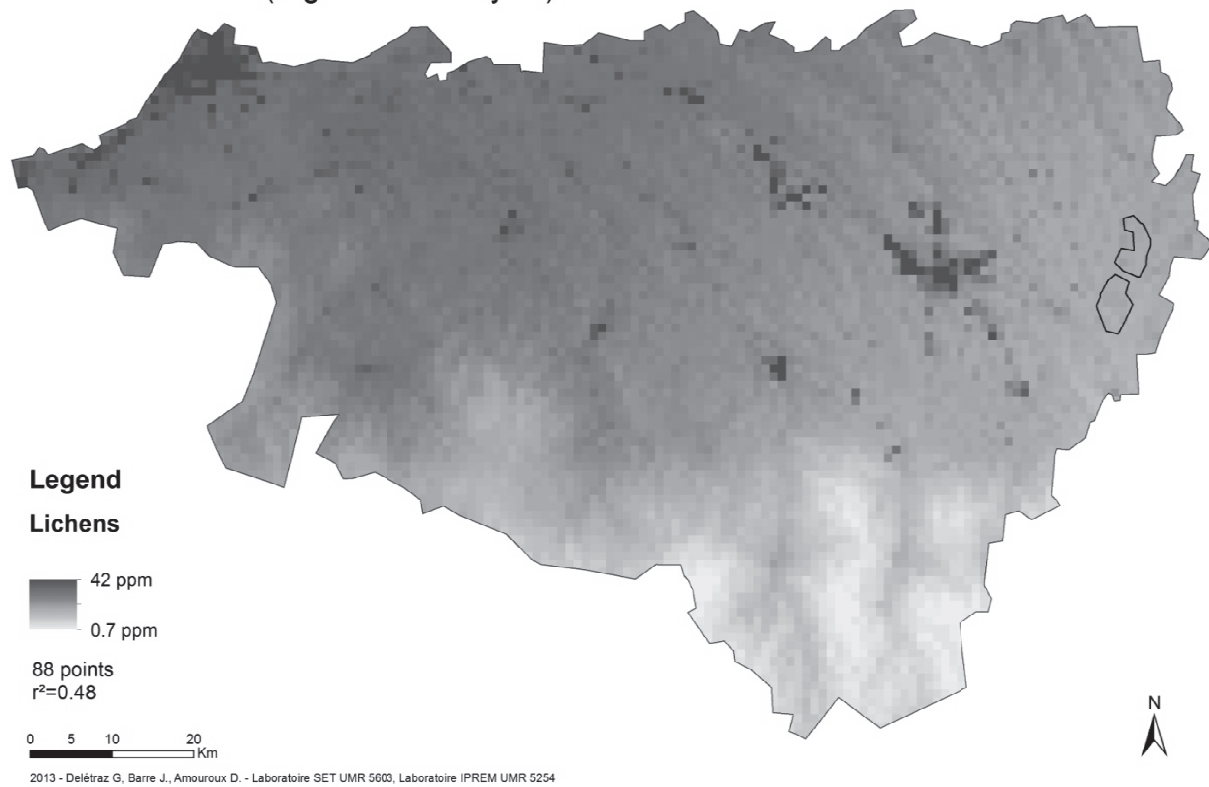
Element	Population	Coefficient of multiple determination	Predominant variable	Normalized coefficient
Cd	61	0.13	Water balance	0.315
			Elevation	-0.394
Cu	88	0.48	Industrial density	0.215
			Road density	0.229
			Orientation	0.199
			Water balance	0.312
Hg	91	0.15	Elevation	-0.569
			Building density	-0.121
			Water balance	0.063
Pb	90	0.41	Elevation	-0.232
			Road density	0.208
			Water balance	0.450
			Elevation	-0.610

MLRM gives lower correlation coefficient for Hg and Cd (respectively 0.15 and 0.13). Water balance and elevation are the main factors involved in Cd and Hg over the territory. Hg distribution over the whole studied territory is also governed by the building density ( $r = -0.121$ ) consistent with a local pollution source assumption. Major potential sources of Hg in urban areas are domestic heating system, small industrial complexes, commercial activities and road traffic (Estrade et al., 2010a). The model obtained for Cd involved only climatologic and geographical parameters suggesting that anthropogenic activities are not the main sources of Cd on the studied territory. It is consistent with observations on concentrations which are homogenous. As for Pb, MLRM obtained for Hg and Cd does not link higher concentration



on IA Pays Basque (W) with industrial density. Because of low coefficient of multiple determinations for Hg and Cd model, trends are not sufficient to explain the variability of the contamination on the studied territory.

#### Cu concentration (regression analysis)



**Figure C-6: Example of mapping of the spatialization model for Cu.**

## C.6 Conclusion

This study combined trace metal concentrations and geographical information system (GIS) to explain the variability of the contamination over a meso-scale area. Lichen samples on the territory exhibit different patterns between rural areas, close to other background areas in France and Europe, and anthropogenized areas. Diminution of Pb contaminations was observed on Pau city between 2004 and 2010 due to the banishment of leaded gasoline since the end of the 1990's in France similar to rest of Europe. The same trend is observed for Cu mainly probably linked to the diminution of emissions of industry tertiary and energy transformation.

Multiple linear regression model (MLRM) is a useful tool to assess the geographical parameters but need to be improved especially for point source contamination. Pb and Cu were supposed to be originated from road traffic and industrial activities (Cu) confirming the

assumption made on spatial distribution of the contaminants. Low determination coefficients were obtained for Cd and Hg probably linked to their low variability over the territory.

Sampling strategy developed in this study based on land use and climatologic characteristics permit to discriminate areas related to anthropogenic contamination and to distinguish industrial inputs on the Pays Basque (W). This work demonstrates the importance of integrated method in biomonitoring studies to explore the contamination over meso-scale areas. Through this approach it is possible to identify point source contamination and optimize the sampling strategy.

### **C.7 Acknowledgement**

This project was supported by the Conseil Général des Pyrénées-Atlantiques. The authors would like to thanks Régine Maury-Brachet for her assistance during Hg analyses and Nicolas Estrade for his help during sampling campaign. The authors would also like to thanks the Serlabo Technologies firm for the lending of the GFAAS ContrAA 700. Julien Barre is grateful for a CNRS/UPPA fellowship.



# Chapitre D

\*\*

*Approche Isotopique Multi-élémentaire  
par Evaluer la Contamination Spatiale en  
Plomb et Mercure à Méso-échelle dans le  
Sud-Ouest de la France (Pyrénées-  
Atlantiques)*



**Chapitre D**    « *Approche isotopique multi-élémentaire pour évaluer la contamination spatiale en Plomb et Mercure à méso-échelle dans le Sud-ouest de la France (Pyrénées-Atlantiques)* »

**“Multi-element isotopic approach to assess mercury and lead spatial contamination over a meso-scale area in southwestern France (Pyrénées-Atlantiques)”**

**Julien P.G. Barre<sup>1</sup>**, Gaëlle Deletraz<sup>2</sup>, Cristina Sola-Larrañaga<sup>3</sup>, Jesus Miguel Santamaria<sup>3</sup>, Sylvain Bérail<sup>1</sup>, Olivier F.X. Donard<sup>1</sup>, David Amouroux<sup>1</sup>

3. *Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE), Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM), UMR 5254 CNRS - Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, France,*

4. *Laboratoire Société, Environnement et Territoire (SET), UMR 5603 CNRS - Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, France,*

5. *Department of Chemistry and Soil Science, University of Navarra, Pamplona, Navarra, Spain*

**(En préparation)**

## **D.1 Résumé**

La signature isotopique du Pb et du Hg a été mesurée dans les lichens épiphytes sur un territoire à méso-échelle (Pyrénées-Atlantiques, Sud-ouest de la France) dans le but d'évaluer la contamination atmosphérique par le biais d'un échantillonnage intégré. L'incertitude de l'échantillonnage a été évaluée et montre que la signature du Hg ne varie pas au cours du temps contrairement à celle du Pb principalement due aux particules déposées à la surface des lichens. Les isotopes du Pb et de Hg ont montré que les zones « anthropisées » (zones urbaines et industrielles) présentaient des signatures différentes des zones « rurales » (zones agricoles et forestières). Les zones urbaines et industrielles du Béarn (E) et du Pays Basque (W) sont influencées par des sources de contamination différentes. La signature isotopique du Pb et du Hg mesurée dans les lichens des zones « anthropisées » du Pays Basque sont caractérisées par une contamination industrielle. La source de cette contamination a été identifiée comme étant l'aciérie située au nord-ouest du Pays Basque et ayant une composition isotopique en Pb et Hg particulière détectée dans les lichens collectés à proximité.

Ce travail démontre que l'approche multi-isotopique peut être utile pour déterminer les sources de contamination à méso-échelle en utilisant une stratégie d'échantillonnage intégrée. Enfin, les modèles de régression multiple établis ont démontré leur capacité à identifier les principaux paramètres impliqués dans les variations de la signature isotopique mais nécessitent de plus amples investigations particulièrement dans le cas de sources de contamination locales.

## **D.2 Abstract**

The isotopic signature of Pb and Hg has been measured using epiphytic lichens on a meso-scale area using an integrated sampling strategy. Uncertainty of sampling was assessed and shows no fractionation on Hg isotopes with the season contrary to Pb isotopes linked to the particular phases deposited on the surface layer of the lichens. Pb and Hg isotopes had shown that “anthropogenized” areas (namely urban and industrial areas) exhibited different isotopic signatures compared to “rural” areas (agricultural and forested areas). Urban and industrial areas of Béarn (E) and Pays Basque (W) are contaminated by sources of different origin. Pb and Hg isotopic signature measured in lichens from “anthropogenized” areas of Pays Basque on the west of the territory were impacted by industrial contamination. The industrial end-member was identified as the steel industry located in the northwestern part of the Pays Basque exhibiting a specific Hg and Pb isotopic signature detected in lichens in the vicinity of the smelter.

This study demonstrates that multi-isotopic approach can be a useful way to determine the contamination sources on a meso-scale area especially using an integrated sampling strategy. Finally, multiple linear regression models demonstrated their ability to identify the main geographical parameters involved in the isotopic signature but need to be improved especially for point source contamination.



### **D.3 Introduction**

Study atmospheric contamination on meso-scale areas is a hard task. They imply a large diversity of anthropogenic (*e.g.* road traffic, industrial activities) and natural contributors and accurate tools are suitable to identify them. Since the development of isotopic measurement, the identification of contamination sources and their discrimination was enhanced (Carignan and Gariépy, 1995; Carignan et al., 2009a; Cloquet et al., 2006; Doucet and Carignan, 2001; Estrade et al., 2010a; Monna et al., 2011; Russell Flegal et al., 2010). Intensive measurement of atmospheric contamination on large scale areas can be performed using bio-accumulators of the atmospheric contamination like lichens. Epiphytic lichens are a good alternative to direct atmospheric measurement. Because they have no root system, substratum contribution in elemental content is negligible. They obtain their nutrients from wet and dry deposition. Epiphytic lichens were widely used as bio-monitors of contamination to determine spatial and temporal variations at local, regional and global scale (Conti and Cecchetti, 2001; Garty et al., 2001; Monna et al., 2011; Nimis et al., 2001; Szczepaniak and Biziuk, 2003).

Mercury (Hg) and Lead (Pb) are two heavy metals present in the atmosphere. Gaseous Hg (gaseous elemental mercury (GEM) and reactive gaseous mercury (RGM)) is the most important form in the atmosphere with a long residence time (Schroeder and Munthe, 1998). Emission to the atmosphere have increased during the industrial era and have affected their biogeochemical cycle in the environment (Lindberg et al., 2007). In Europe, Pb and Hg emissions in the environment are still decreasing since 3 decades due to environmental policies (Pacyna et al., 2009). In France, major contributors of Pb and Hg emissions are industries and account for about respectively 38% and 73%. Pb anthropogenic emissions are also governed by transports for 45% (CITEPA/format SECTEN, 2013).

Lead is composed of 4 stable isotopes (204, 206, 207 and 208) but three of them are radiogenic (206, 207 and 208) coming from radioactive decay of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$ . The use of lead isotopes in lichens allowed identifying several anthropogenic pollution sources (Carignan and Gariépy, 1995; Cloquet et al., 2006; Dolgoplova et al., 2006; Monna et al., 2011). Since the banned of leaded gasoline, which was the major source of atmospheric Pb in the 60-70's, Pb isotopes ratios are closer to industrial lead emissions (Doucet and Carignan, 2001)

The use of Hg isotopes as tracers of contamination and biogeochemical processes is relatively new (Bergquist and Blum, 2007). Hg undergoes during its transport in atmosphere several

reactions (*e.g.* photo-reduction) inducing different type of fractionation: mass-dependent (MDF,  $\delta^{202}\text{Hg}$ ) and mass-independent (MIF,  $\Delta^{199}\text{Hg}$  and  $\Delta^{201}\text{Hg}$ ) which are used to trace atmospheric contamination in lichens (Carignan et al., 2009a; Estrade et al., 2010a; Yin et al., 2013a) and other environmental media (Foucher and Hintelmann, 2009; Laffont et al., 2009; Perrot et al., 2010; Sherman et al., 2010; Smith et al., 2008).

The aim of this study is to monitor the isotopic distribution of Pb, Hg and N over a meso-scale area (Pyrenees-Atlantiques, SW France) and identify the contamination sources. To this aim epiphytic lichens were sampled on different land use areas (urban, industrial, agricultural and forested) according to an integrated sampling using geographical data. The results are different for each area and correlated to anthropogenic influence. Spatialization of the isotopic composition was also performed using a multiple linear regression model in order to predict the distribution of contaminants all along the territory.

## **D.4 Experimental**

### **D.4.1 Study area**

The department of the Pyrenees-Atlantiques in southwestern France has a surface area of 7645 km<sup>2</sup> with a population of 653 515 inhabitants. It is surrounded by two natural borders, in the south the border with Spain is represented by the Pyrenees Mountain and in the west by the Atlantic Ocean. About 50% of the territory is composed of agricultural areas. According to IREP, a French organism which lists the pollutant emissions, the main heavy metal source in the area is caused by a steel and metal industry located near the town of Bayonne (in the west of the territory). This industry produced in 2011 about 1.042 Mt of steel billets with recycling materials (appliances, tracks...) and emitted in 2011 1340 kg/yr of Pb and about 30 kg/yr of Hg. Moreover according to EMEP data, the territory is principally influenced by long range deposition (more than 60%).

### **D.4.2 Sampling Strategy: GIS database and sampling site determination**

Sampling sites were determined using Geographical Information System as described in (Barre et al., in prep) and in Chapters B and C.

The investigation area was divided in several subgroups according to their location (Figure C-1). First, the territory was divided in two parts, one in the East named Béarn and the other in the west named Pays Basque. According to the different land-uses, eight main subgroups

were established and named as urban, Industrial, agricultural and forested areas (respectively UA, IA, AA and FA) for the western part (Pays Basque) and eastern part (Béarn). Moreover, industrial areas of Béarn (E) were divided into two subgroups according to their localization: IA CCL for industrial area of the west of the Béarn (E) and IA PPP for industrial area located in the district of Pau city.

#### **D.4.3 Sample collection and preparation**

The collection was made during three campaigns in June and November 2010, June and October 2011. Some sites were performed during the four campaigns in order to monitor the long-term variation of the isotopic composition and to evaluate the sampling uncertainty. The samples were collected at 100 meters of any road to prevent the redeposition of particles. Sampling sites are represented in Figure C-1. In order to reflect the biological diversity of each site, various lichen species were collected and mixed such as *Evernia Prunastri*, *Parmelia Sulcata*, *Parmelia Caperata*, *Hypogymnia Physodes* (Table C-2). The samples were collected with gloves and stainless steel tools at a height between 1 and 2 meters on the tree bark according to the French norm NF X903-43 (AFNOR, 2008). They were immediately packed in zip-lock PE bags and placed into a freezer (-20°C) back to the laboratory. Lichens were separated by hand from their substratum and crushed in a mixer mill (MM200, Retch) with teflon bowl and balls to generate a homogenized powder. Sample powder were transferred into glass vials and stored at -18°C before mineralization. About 1g of sample was digested in a high pressure asher (HPA-S, Anton Paar) with 5mL of sub-boiled nitric acid for 3 hours at 300°C and 130 bars according to Estrade et al. (2009). This preparation was also performed on two reference materials of lichens, BCR 482 and IAEA 336.

#### **D.4.4 Isotopic measurement**

Mercury isotopes analyses were performed according previous work (Bergquist and Blum, 2007; Gehrke et al., 2009; Lauretta et al., 2001) using a cold vapor generation with SnCl<sub>2</sub> reduction coupled a MC-ICP-MS (Nu Plasma, Nu Instrument). To correct the instrumental mass-bias, internal standard of Tl (NIST 997, <sup>205</sup>Tl/<sup>203</sup>Tl = 2.38714) and sample standard bracketing with NIST 3133 standard solution were used. All sample and standard were analyzed at 1ppb of Hg. Mass-dependent fractionation (MDF) of mercury are reported as recommended by Bergquist and Blum (2007) relative to the NIST 3133 Hg solution and noted:

$$\delta^{xxx}Hg = \left( \frac{xxx/^{198}Hg_{sample}}{xxx/^{198}Hg_{NIST\ 3133}} - 1 \right) * 1000 \text{ in } \text{‰}$$

where xxx is the studied isotopes. For odd isotopes, mass-independent fractionation (MIF) of Hg is reported as the difference between the theoretical value predicted by MDF of  $\delta^{199}Hg$  and  $\delta^{201}Hg$  and the measured values and noted  $\Delta^{199}Hg$  and  $\Delta^{201}Hg$  in ‰ as described in Blum and Bergquist (Blum and Bergquist, 2007):

$$\Delta^{199}Hg = \delta^{199}Hg - 0.252 \times \delta^{202}Hg$$

$$\Delta^{200}Hg = \delta^{200}Hg - 0.502 \times \delta^{202}Hg$$

$$\Delta^{201}Hg = \delta^{201}Hg - 0.752 \times \delta^{202}Hg$$

Analytical uncertainty was evaluated by multiple measurement of UM-Almadén standard and certified reference material (BCR 482, lichen)(Table D-1).  $\delta^{202}Hg$  obtained are respectively of  $-0.61 \pm 0.26\text{‰}$  and  $-1.69 \pm 0.28\text{‰}$  and for  $\Delta^{199}Hg$   $0.00 \pm 0.13\text{‰}$  and  $-0.65 \pm 0.1\text{‰}$  (2SD for all uncertainty).

**Table D-1: Hg isotopic composition of UM-Almadén and BCR 482 compared to values from Estrade et al. (2010)**

	‰	$\delta^{204}Hg$	$\delta^{202}Hg$	$\delta^{201}Hg$	$\delta^{200}Hg$	$\delta^{199}Hg$	$\Delta^{201}Hg$	$\Delta^{199}Hg$	$\Delta^{200}Hg$	
UM	Measured	<b>-0.91</b>	<b>-0.61</b>	<b>-0.48</b>	<b>-0.3</b>	<b>-0.16</b>	<b>-0.02</b>	<b>0</b>	<b>0.01</b>	Mean
		0.34	0.26	0.26	0.19	0.17	0.12	0.13	0.1	2SD n=56
	Estrade et al. 2010	-	<b>-0.51</b>	<b>-0.41</b>	<b>-0.26</b>	<b>-0.14</b>	<b>-0.03</b>	<b>-0.01</b>	<b>-0.01</b>	Mean
		-	0.15	0.11	0.1	0.09	0.04	0.07	0.06	2SD n=10
BCR 482	Measured	<b>-2.64</b>	<b>-1.69</b>	<b>-1.92</b>	<b>-0.8</b>	<b>-1.1</b>	<b>-0.65</b>	<b>-0.65</b>	<b>0.05</b>	Mean
		0.42	0.28	0.31	0.16	0.15	0.15	0.1	0.09	2SD n=24
	Estrade et al. 2010	-	<b>-1.48</b>	<b>-1.71</b>	<b>-0.68</b>	<b>-0.99</b>	<b>-0.62</b>	<b>-0.6</b>	<b>0.07</b>	Mean
		-	0.24	0.24	0.16	0.17	0.12	0.08	0.08	2SD n=15

Pb isotopes were first pre-concentrated on ion exchange resin (Dowex 1X8, Acros organics 100-200mesh) according to the procedure adapted Manhès et al. (1979), Cloquet et al. (2005) and give good recovery (between 85 and 110%). Fractionation of Pb isotopes during pre-concentration was also controlled with NIST 981 and BCR 482 and did not show any deviation (Table D-2).

**Table D-2: Pb isotopic ratio of NIST 981 after preconcentration on ion exchange resin and compared to certified values**

	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
<b>Certified</b>	36.72185	15.49161	16.93736	2.1681	0.91464
<b>Measured</b>	36.72155	15.49145	16.93782	2.16803	0.91461
<b>SD</b>	0.00201	0.00071	0.00069	0.00007	0.00002
<b>2 RSD (ppm)</b>	109	91	81	67	51

Pb isotopes were also measured using MC-ICP-MS (Nu Instrument) coupled with a desolvator nebulizer (DSN-100, Nu Instrument). As for Hg, instrumental mass-bias was corrected with Tl internal standard added directly in Pb solution and with the measurement of NIST 981 every two samples (Table D-3).

**Table D-3: Pb isotopic ratio measured for NIST 981 and BCR 482 and compared to values reported by Cloquet et al. (2006)**

		$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	
<b>mean</b>		36.72185	15.49161	16.93736	2.1681	0.91464	
<b>Certified</b>							
<b>NIST 981</b>	<b>Mean</b>	36.72184	15.49161	16.93735	2.1681	0.91464	
	<b>SD</b>	0.00191	0.00066	0.00059	0.00004	0.00001	
	<b>Measured (n=32)</b>	<b>2 RSD (ppm)</b>	104	85	70	37	17
	<b>Mean</b>	36.721	15.4973	16.9391	2.16782	0.91488	
	<b>2 SD</b>	0.011	0.0035	0.0033	0.00036	0.00009	
<b>Cloquet et al, 2006 n= 71</b>	<b>RSD (ppm)</b>	303	228	194	167	102	
<b>Mean</b>		37.4986	15.5666	17.6149	2.1288	0.8837	
<b>SD</b>		0.00254	0.00088	0.00096	0.00008	0.00001	
<b>BCR 482</b>	<b>Measured n=5</b>	<b>2 RSD (ppm)</b>	136	113	109	72	19
	<b>Mean</b>	37.49	15.5701	17.6111	2.12879	0.88411	
	<b>2 SD</b>	0.02	0.007	0.0073	0.0003	0.0001	
<b>Cloquet et al, 2006 n=4</b>	<b>RSD (ppm)</b>	528	450	415	143	115	

#### D.4.5 Spatialization model

To explain the concentration variations measured in lichens (dependent variables) using a combination of explanatory factors (independent variables), a multiple linear regression model was used as previously described in Chapter B and C

## **D.5 Results and discussion**

### **D.5.1 Sampling uncertainty of the isotopic composition**

To evaluate the sampling uncertainty, 16 sites were collected on a period of three years (June 2010, October 2010, June 2011 and June 2012). The variations of the isotopic composition of Pb and Hg are represented in Figure D-1. To compare this variation, standard deviation were determined on each site and compare to long-term 2SD of secondary standard BCR 482. First, Pb isotopic variation (Figure D-1a) is for most of the site larger (2-8 times) than 2SD of BCR 482 (typically 0.001 for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ). There is no link in the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  variation on each site and the season but sites collected at the same period of sampling exhibit similar variation (see IA3, UA3, UA4, RA1, RA3, FA4 and FA5). These variations are probably linked to particles deposited on lichens and further leached during rain events as suggested by Russell Flegal et al. (2010), explaining the variation of isotopic composition of Pb in California to wet and dry period. On the contrary,  $\delta^{202}\text{Hg}$  and  $\Delta^{199}\text{Hg}$  (‰) are closer to 2SD of BCR 482 (respectively 0.28 and 0.1‰) (Figure D-1b). Point IA-3, UA-4, FA-3 and FA-4 indicates some changes for  $\delta^{202}\text{Hg}$  during the season but not for  $\Delta^{199}\text{Hg}$ . Thus, Hg isotopic signature does not seem to vary with the time similarly to observations made by Estrade et al. (2010). So it can be further assumed that Hg isotopes measured in lichens is representative of Hg fingerprint of the surrounding atmosphere. Because gaseous elemental Hg is the predominant form in the atmosphere (Lin and Pehkonen, 1999; Schroeder and Munthe, 1998), the variability of its isotopic signature is lower than Pb.

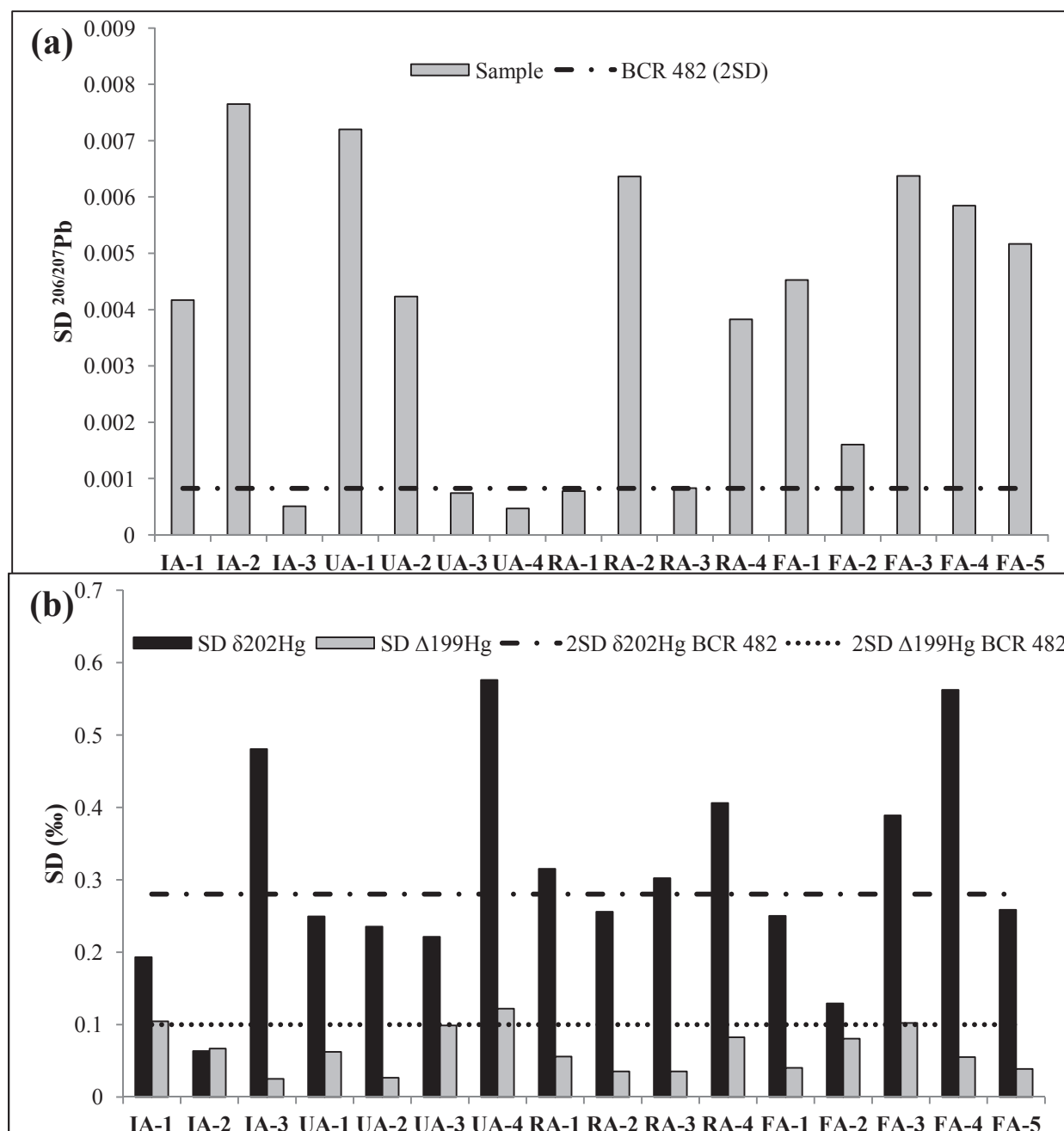


Figure D-1: Evaluation of the sampling uncertainty and seasonal variation assess by 1SD of the different seasonal replicates compared to long term 2SD on the BCR 482 for (a)  $\delta^{202}Hg$  and (b)  $^{206}Pb/^{207}Pb$ .

## **D.5.2 Isotopic distribution of N, Pb and Hg in lichens**

### **D.5.2.1 Nitrogen isotopes**

Epiphytic lichens integrate preferentially the nitrogen under the ammonium form but also amino acids, nitrate and particles (Bargagli and Mikhailova, 2002; Dahlman et al., 2004). Nitrogen contents on the whole area varied from 0.85% to 3.6%. Mean of %N in each subgroups display significant differences. FA Béarn and FA Pays Basque with respectively 1.319 and 1.424% of N (ANOVA,  $p < 0.0003$ ,  $F = 4.390$ ) are significantly lower than urban, industrial and agricultural areas of the whole territory (Table D-4).

All the lichens are strongly depleted in  $^{15}\text{N}$  compared to  $\text{N}_2$  and have  $\delta^{15}\text{N}$  ranging from -13.67 to -2.66‰ (mean  $-8.75 \pm 2.21$ ‰). These values fit with literature data in lichens species displaying large variations between -21.5 and 13‰ (Biazrov, 2012; Byun et al., 2010; Fogel and Wooller, 2008; Huiskes et al., 2006; Lee et al., 2009; Proemse and Mayer, 2012).  $\delta^{15}\text{N}$  for urban and industrial areas of Pays Basque (W) are respectively of  $-7.51 \pm 1.27$ ‰ and  $-7.75 \pm 2.01$ ‰ and for Béarn (E) of  $-8.70 \pm 1.91$ ‰ and  $-8.93 \pm 1.39$ ‰. Agricultural and forested areas display more negative values on Pays Basque (W) with  $\delta^{15}\text{N}$  of respectively  $-8.77 \pm 2.47$ ‰ and  $-8.61 \pm 2.04$ ‰ and on Béarn (E) of  $-9.67 \pm 1.84$ ‰ and  $-9.19 \pm 3.20$ ‰. Analysis of the distribution of the average  $\delta^{15}\text{N}$  for each subgroup do not exhibit any variation (ANOVA,  $p = 0.303$ ,  $F = 1.213$ ) and is independent of the nitrogen content. However, IA and UA Pays Basque have less negative nitrogen isotopic composition compared to the rest of the data. Pearson et al. (2000) reported in UK mosses close to motorway or urban roads,  $\delta^{15}\text{N}$  ranging between -1 and 6‰ representing principally  $\text{NO}_x$  compounds. Mosses sampled in rural sites displayed values ranging between -12 and -2‰ more impacted by  $\text{NH}_3$  inputs. Solga et al. (2005) reported a similar pattern for two species of mosses sampled in Germany with  $\delta^{15}\text{N}$  values ranging between -7.54‰ and -2.86‰ and -7.89‰ and -2.98‰. They found significant negative correlation between  $\delta^{15}\text{N}$  values and the ratio ammonium/nitrate suggesting more negative  $\delta^{15}\text{N}$  for environment impacted by agricultural inputs of ammonium. Proemse et al. (2012) in the Athabasca oil sands region reported  $\delta^{15}\text{N}$  for lichens close to the stack emission of 11.6 and 9.8‰ contrary to lichens not impact by N source displaying values of  $-5.3 \pm 1.0$ ‰.



**Table D-4: Concentration and isotopic composition of Hg, Pb and N in epiphytic lichens for urban (UA), industrial (IA), agricultural (AA) and forested (FA) areas and contaminated sites.**

	[Hg] (mg/kg)	SD	[Pb] (mg/kg)	SD	%N	SD	$\delta^{202}\text{Hg}$ (‰)	SD	$\Delta^{199}\text{Hg}$ (‰)	SD	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	SD	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	SD	n
<b>UA Pays Basque</b>	0.15	0.02	15.59	8.71	1.66	0.49	-1.64	0.29	-0.29	0.09	1.150	0.004	-7.51	1.27	11
<b>UA Béarn</b>	0.12	0.05	7.38	4.79	1.84	0.52	-1.80	0.51	-0.32	0.12	1.142	0.011	-8.70	1.91	17
<b>IA Pays Basque</b>	0.20	0.05	23.1	11.2	1.59	0.21	-1.10	0.33	-0.28	0.07	1.149	0.003	-7.75	2.01	8
<b>IA Béarn</b>	0.13	0.04	8.63	6.65	1.96	0.38	-2.00	0.42	-0.34	0.08	1.146	0.012	-8.93	1.39	19
<b>AA Pays Basque</b>	0.14	0.05	8.16	6.32	1.86	0.34	-1.95	0.25	-0.29	0.06	1.153	0.004	-8.77	2.47	12
<b>AA Béarn</b>	0.14	0.04	4.23	2.17	1.76	0.46	-2.27	0.23	-0.36	0.06	1.148	0.006	-9.67	1.84	16
<b>FA Pays Basque</b>	0.15	0.03	8.12	5.33	1.42	0.26	-1.92	0.35	-0.29	0.10	1.154	0.004	-8.61	2.04	11
<b>FA Béarn</b>	0.13	0.03	5.36	3.19	1.32	0.33	-2.19	0.64	-0.34	0.09	1.151	0.005	-9.19	3.20	19
<b>Contaminated sites</b>															
<b>CP IA 1</b>	0.15	-	-	-	-	-	-0.98	0.27	0.04	0.08	-	-	-	-	-
<b>CP IA 2</b>	0.56	-	-	-	-	-	-0.37	0.08	0.35	0.04	-	-	-	-	-
<b>CP IA 3</b>	0.85	-	-	-	-	-	-0.45	0.13	0.09	0.00	-	-	-	-	-
<b>CP IA 4</b>	0.14	-	-	-	-	-	-0.93	0.11	-0.07	0.06	-	-	-	-	-

These findings suggest that  $\delta^{15}\text{N}$  values recorded in lichens from Pyrenees-Atlantiques territory are not largely impacted by oxidized N and it cannot be possible to distinguish specific contamination sources of N like road traffic of agricultural activities. However, IA and UA Pays Basque which have less negative  $\delta^{15}\text{N}$  values can be attributed to the proximity of the steel industry in the north of IA Pays Basque.

#### D.5.2.2 Pb isotopic composition

The different land uses selected on the territory exhibit different isotopic signature in Pb. For areas impacted by anthropogenic activities, *i.e.* urban and industrial areas (UA and IA) the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio is respectively for Pays Basque area (W) of  $1.150 \pm 0.004$  and  $1.149 \pm 0.003$  and on Béarn area (E) of  $1.142 \pm 0.011$  and  $1.146 \pm 0.012$ . On the contrary, remote sites far from anthropogenic sources, *i.e.* agricultural and forested areas (AA and FA), have a more radiogenic signature of respectively for Pays Basque area (W)  $1.153 \pm 0.004$  and  $1.154 \pm 0.004$  and for Béarn areas (E)  $1.148 \pm 0.006$  and  $1.151 \pm 0.005$  closer to pre-industrial values of Pb (Weiss, 1999)(t-test,  $p < 0.001$ ). The four lichen samples collected in the eastern part of the steel industry located in the north of IA Pays Basque (E) and named CPIA 1, 2, 3 and 4. CPIA 1 and 4 have  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio of respectively 1.151 and 1.150 and CPIA 2 and 3 have ratio of 1.147 and 1.148 similar to mean values reported for IA Pays Basque (W).

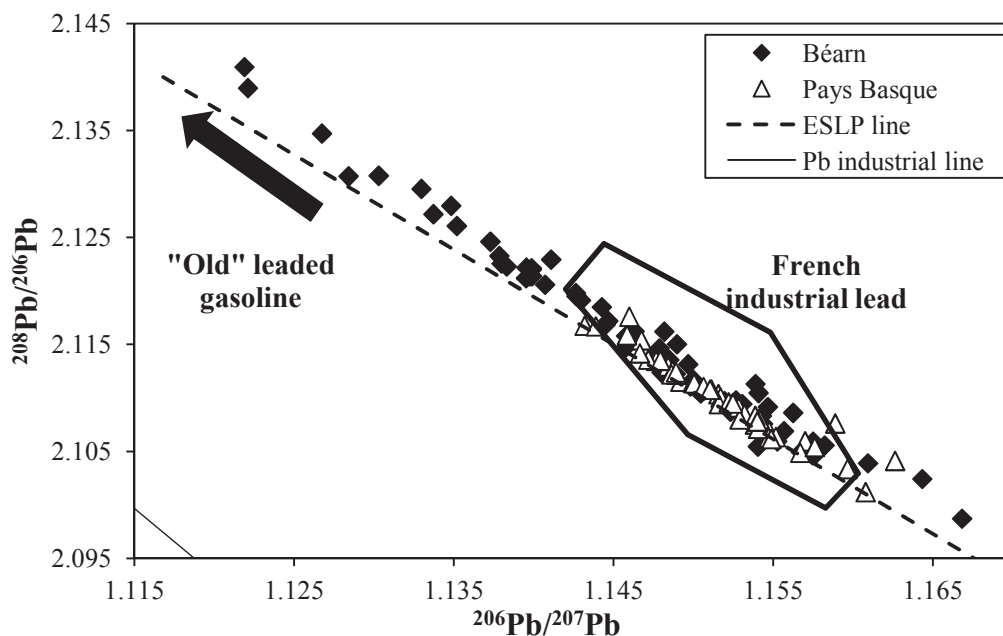


Figure D-2: Tri- isotopic plot of  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  for lichens from Pays Basque and Béarn areas. European Standard Lead Pollution line (ESLP) and Pb industrial line are extract from Haack et al. (2002,2003). French industrial lead are from Carignan et al. (2005) and Monna et al. (1997) .

Differences observed between UA and IA Béarn (E) and “rural” areas of the whole territory comes from the remobilization of particles in anthropogenic areas (Russell Flegal et al., 2010; Veschambre et al., 2008) still impacted by old leaded gasoline. Pb isotopic discrimination and variation between the different areas is really low (Table D-4) exhibiting a globally homogenous isotopic composition in lead over the whole investigated territory but IA and UA from Béarn (E) seems to have a less radiogenic signature. Such Pb isotopic signature is well discriminated as supported by the analysis of variance (ANOVA,  $p < 0.001$ ,  $F = 4.221$ ,  $\alpha = 0.05$ ) (Figure D-4a). Pb isotopic signature in the city of Pau in 2004 was for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio  $1.122 \pm 0.010$  and representative of a ratio close to the fingerprint of leaded gasoline (Veschambre et al., 2008). UA Béarn (E) has in this study a less radiogenic signature ( $1.142 \pm 0.011$ ). The increase of  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio between 2004 and this study is also typical to depict the decrease of the persistence of leaded gasoline signature in the environment (Cloquet et al., 2006). On the 2002 to 2004 period, lichens from remote sites in Aspe valley (Pyrenees-Alantiques, SW France) had a  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio of  $1.151 \pm 0.005$  and were representative of global lead deposition on the European continent (Veschambre et al., 2008) and fit with urban aerosol (Cloquet et al., 2006) and French industrial atmospheric emission (Carignan et al., 2005). Values obtained in this study for “rural” areas do not vary since 2002 to 2004 period exhibiting a persistent signature of the regional atmospheric background in AA and FA areas from Béarn (E) and Pays Basque (W). The plot of  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  in Figure D-2 compares the isotopic composition of the lichen sample from Pays Basque and Béarn areas. The ESLP line represent the European Standard Lead Pollution line and come from a compilation of several data from literature like industrial materials and major ore deposit from Europe (Haack et al., 2003). Lichens sampled on the territory fit well on a dilution line suggesting at least a binary mixing model. The lichens from Pays Basque area plot towards the ESLP line suggest a common source to those used to delineate this line. The variability of Pays Basque samples is lower than Béarn samples which suggests a different contamination end-member. The data was also reported using  $^{204}\text{Pb}$  but as for  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  Pays Basque and Béarn samples follow the same trend and range between signatures of crustal origin (Elbaz-Poulichet et al., 2011, 1984) and the “old” Pb of European leaded gasoline.

Pb concentrations are significantly higher in the Pays Basque territory (Barre et al., in prep.), and are correlated to isotopic composition of Pb (Figure D-3). Each area (Pays Basque and Béarn) give a different slope indicating the contribution of two different sources (respectively

for  $\alpha = 0.05$ ,  $0.038 \pm 0.004$ ,  $p = 0.011$  and  $0.071 \pm 0.038$ ,  $p=0.199$ ). Extrapolating these relationships for  $1/[Pb]$  close to 0 results in two different intercept (Pays Basque =  $1.147 \pm 0.001$  and Béarn =  $1.128 \pm 0.010$ ,  $P<0.0001$ ). The value of  $^{206}Pb/^{207}Pb$  obtained for the Pays Basque zone can be attributed to the vicinity of the steel industry in the NW of the area and fit perfectly with  $^{206}Pb/^{207}Pb$  ratios obtained for contaminated points CPIA 2 and 3 and closest points (<3 km) influenced by prevailing winds (W and NW) which have a signature close to 1.148 (BAB 3, ZI 6 and BOU, Annex 1) reflecting this contribution. Industrial values reported in literature exhibit for steel industry  $^{206}Pb/^{207}Pb$  ratios of 1.1512-1.15122 in Germany (Geagea et al., 2008). Because the steel industry in the industrial area of Pays Basque (W) has for main primary material recycled metals, its isotopic fingerprint is strongly dependent of the materials used for the production. The isotopic ratio extrapolated for the Béarn zone is more radiogenic and may reflect the road traffic contribution compared to values measured in 2004 obtained on Pau city (Veschambre et al., 2008). On the other hand, it is also possible to extrapolate a theoretical value for the global atmospheric contributor represented by the intersection between the two linear regression ( $^{206}Pb/^{207}Pb = 1.168$ ). This ratio is close to the European anthropogenic background (Carignan et al., 2005; Cloquet et al., 2006; Veschambre et al., 2008) reflecting global emissions in Europe. This signature is similar to others values report for atmospheric lead in France (Grousset et al., 1994; Monna et al., 2004).

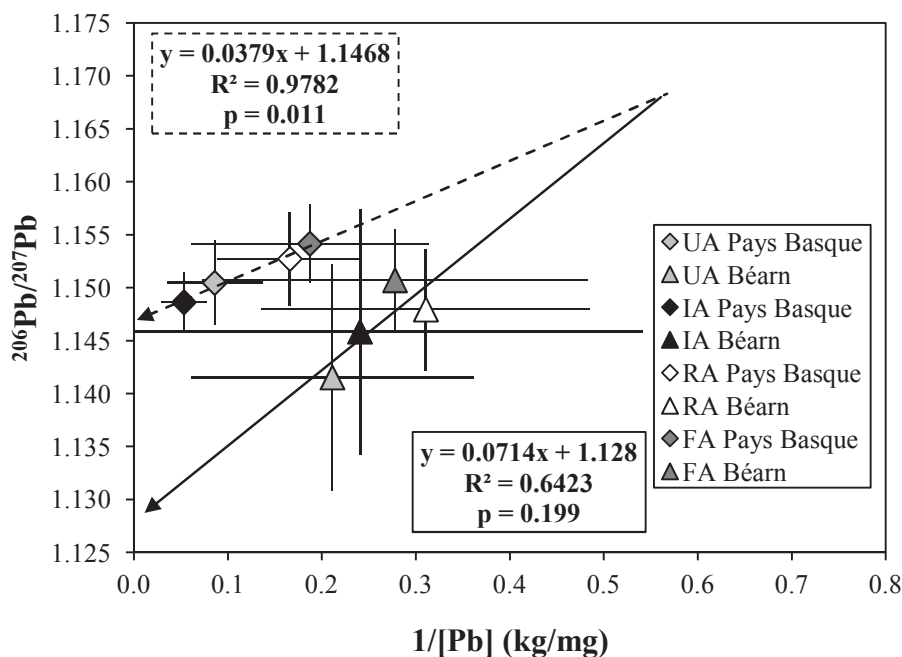


Figure D-3: Relation between concentration and isotopic composition for  $^{206}Pb/^{207}Pb$  versus  $1/[Pb]$  versus  $1/[Hg]$  for urban (UA), industrial (IA), agricultural (AA) and forested areas (FA). Béarn (E) and Pays Basque (W) areas are influenced by different contamination sources.

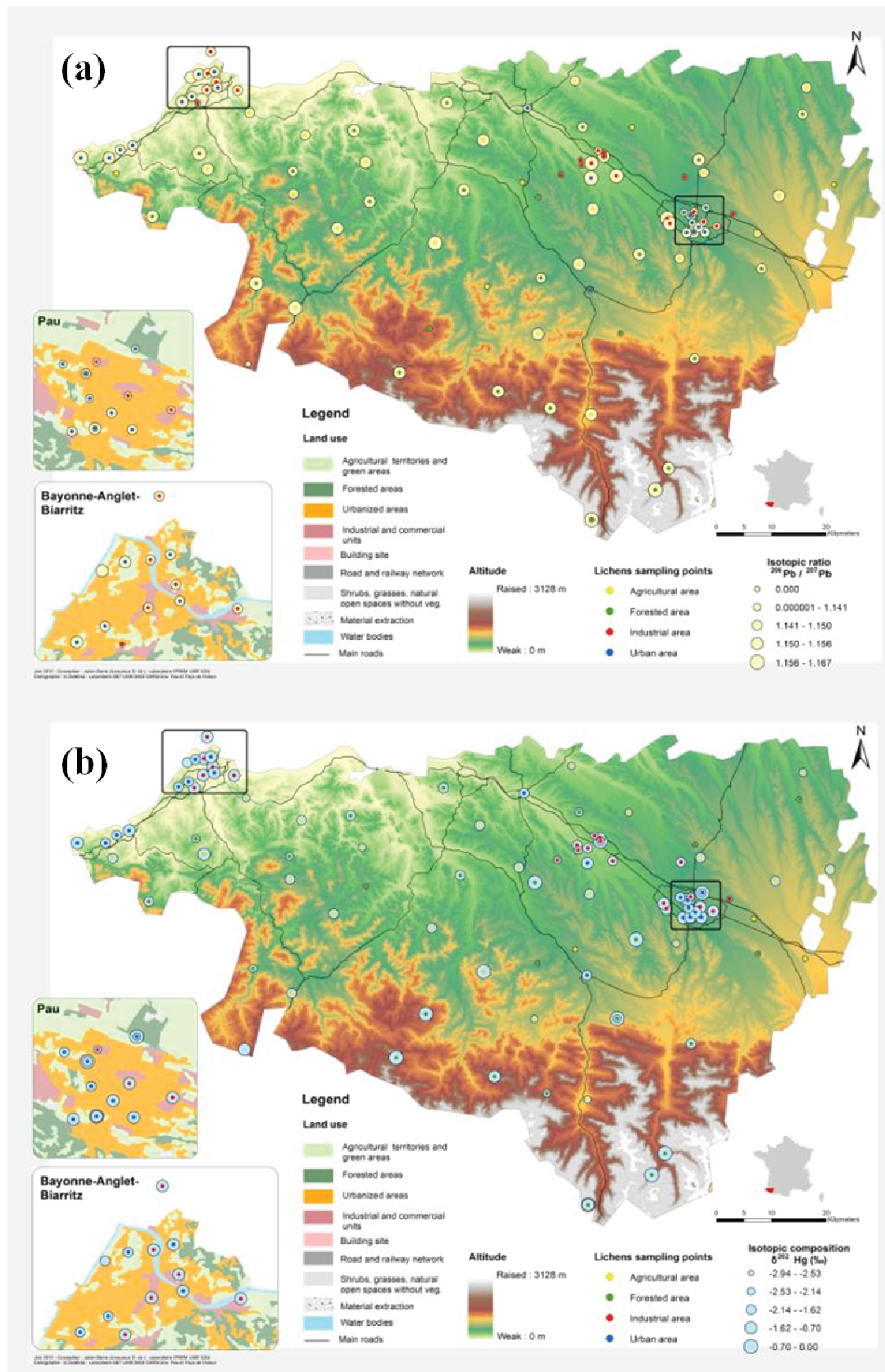


Figure D-4: Mapping of isotopic composition in (a)  $^{206/207}\text{Pb}$  and (b)  $\delta^{202}\text{Hg}$  in ‰ as a function of the land use

### **D.5.2.3 Hg isotopic composition as tracer of contamination sources**

Hg isotopic composition is reported in Table D-4 and in Figure D-6. Mass-dependent fractionation (MDF), characterized by  $\delta^{202}\text{Hg}$ , range from -0.47 to -2.54‰ in lichens. These negative values for  $\delta^{202}\text{Hg}$  are similar to previous data reported sediments, lichens and plants (Carignan et al., 2009a; Demers et al., 2013; Estrade et al., 2010a; Gehrke et al., 2011; Mil-Homens et al., 2013a; Yin et al., 2013a). Geographical distribution of MDF exhibit differences especially on the Pays Basque territory (ANOVA,  $p < 0.0001$ ,  $F = 7.546$ ) (Figure D-4b). IA from Pays Basque (W) is significantly heavier than other areas ( $-1.10 \pm 0.33\%$ ). This enrichment is supported by Hg concentrations ( $0.20 \pm 0.05$  mg/kg) which are significantly higher in this part of the territory (Barre et al., in prep). Urban, agricultural and forested areas of Pays Basque (W) have  $\delta^{202}\text{Hg}$  values of respectively  $-1.64 \pm 0.29\%$ ,  $-1.95 \pm 0.25\%$  and  $-1.92 \pm 0.35\%$ . On the Béarn sites (E), Hg concentrations are homogenous but  $\delta^{202}\text{Hg}$  increase with anthropogenic activities with higher isotopic signature in UA ( $-1.80 \pm 0.51\%$ , ANOVA,  $p = 0.03$ ,  $F = 3.148$ ) suggesting an urban contribution in the distribution of mercury isotopes. Estrade et al. (2010) reported a same trend but exhibiting heavier isotopic signature ( $-0.95 \pm 0.29\%$  for urban sites). Agricultural and forested areas of Béarn (E) have  $\delta^{202}\text{Hg}$  values of  $-2.27 \pm 0.23\%$  and  $-2.19 \pm 0.64\%$ . Values reported in this study for AA and FA from Pays Basque (W) and Béarn (E) are similar to atmospheric and geogenic background reported in literature (Estrade et al., 2011, 2010a; Sonke et al., 2010). Four lichens samples were collected in the eastern part of the steel industry located in the north of IA Pays Basque (E) and named CP IA 1, 2, 3 and 4. CP IA-1 and 4 have similar Hg concentration (respectively 0.15 and 0.14 mg/kg) than other sites in the Pays Basque area (W). They seem not to be impacted by the steel industry (Figure D-5). The  $\delta^{202}\text{Hg}$  of these two point exhibit similar fractionation compared to other IA Pays Basque locations. CP IA 2 and 3 exhibit higher mercury levels than IA Pays Basque with concentrations of respectively 0.56 and 0.82 mg/kg (cf table 4). These points are located in the south-eastern part of the industry and are influenced by the major wind direction from the NW. These sites have also a heavier Hg isotopic signature with a  $\delta^{202}\text{Hg}$  lower than -0.5‰. CP IA 2 is the closest site and has a  $\delta^{202}\text{Hg}$  of  $-0.37 \pm 0.08\%$ .



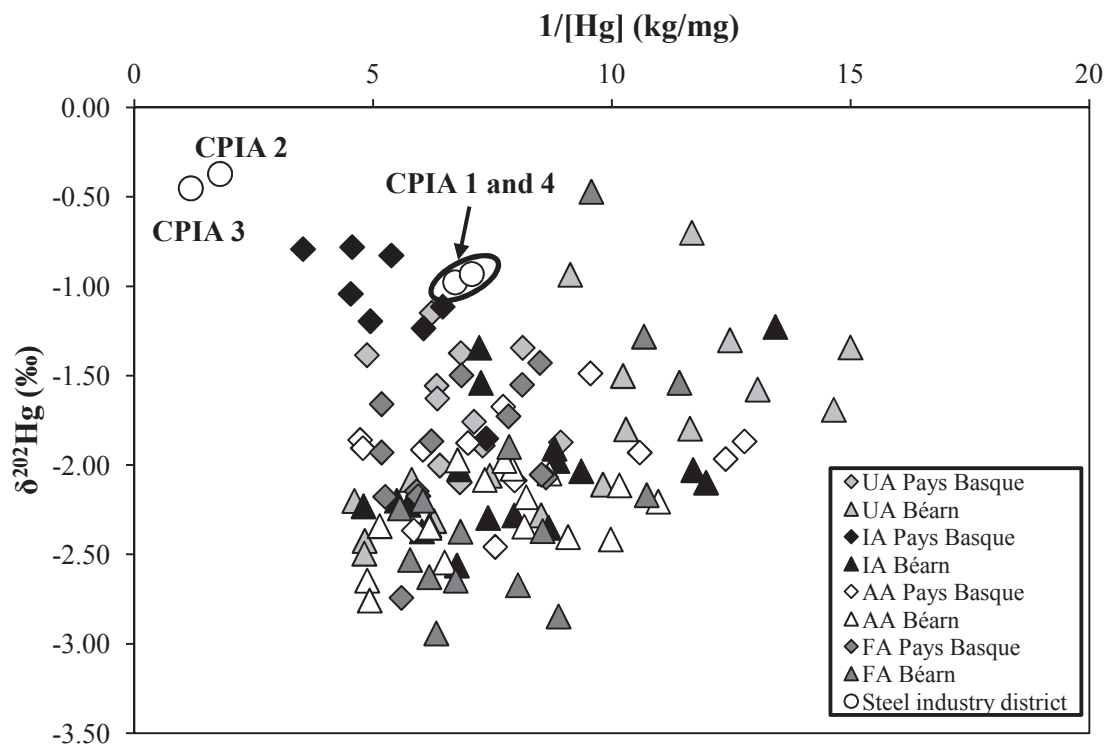


Figure D-5: Relation between concentration and isotopic composition for  $\delta^{202}\text{Hg}$  versus  $1/[\text{Hg}]$  for all the samples collected in urban (UA), industrial (IA), agricultural (AA), forested areas (FA) and sample collected in the vicinity of the steel industry (CP IA) of Pays Basque (W) and Béarn area (E).

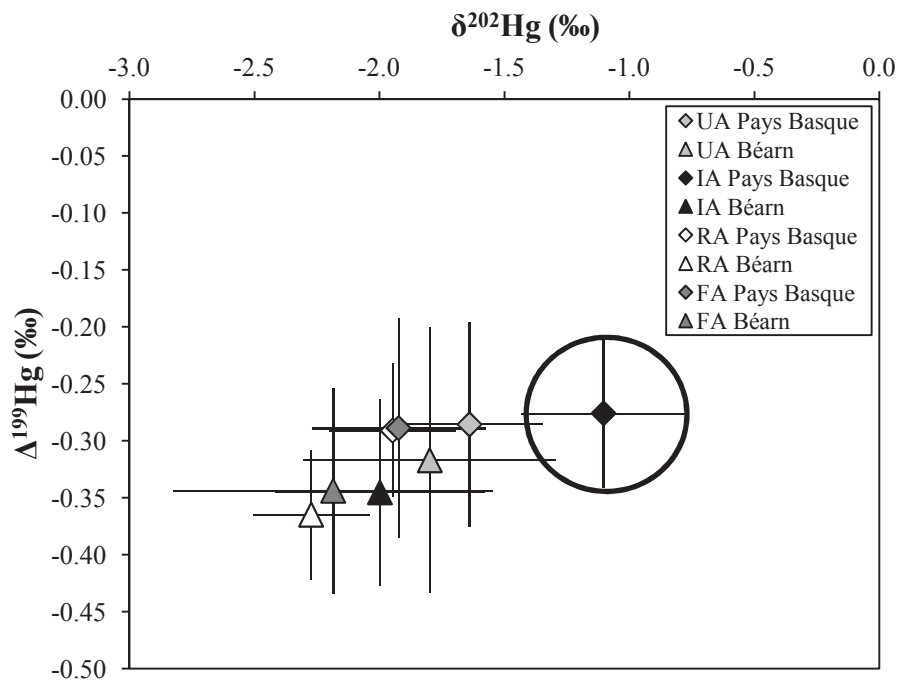


Figure D-6: Tri- isotopic plot of  $\delta^{202}\text{Hg}$  versus  $\Delta^{199}\text{Hg}$  (‰) for lichens from Pays Basque and Béarn areas.

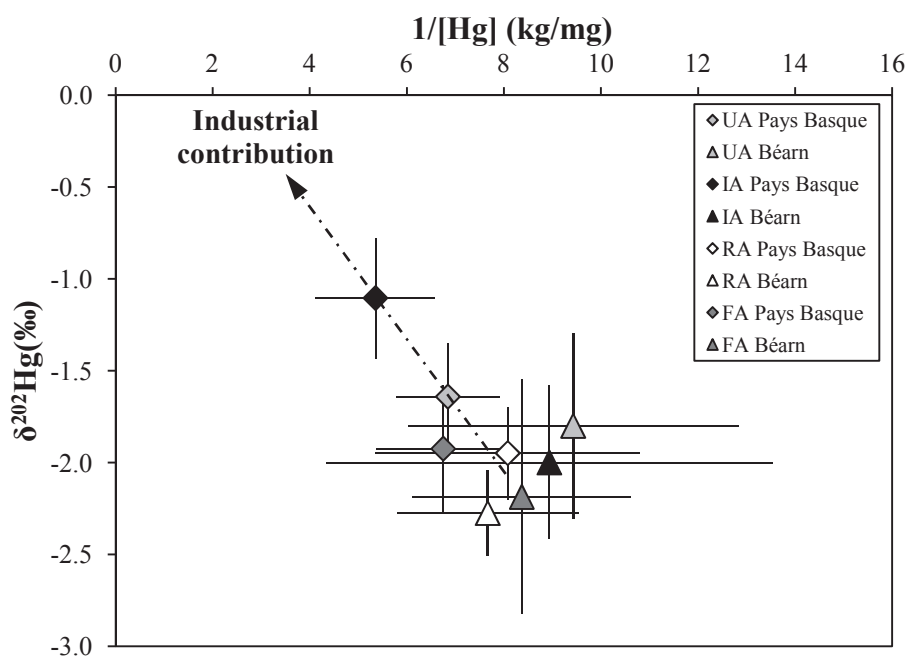
All lichens sampled show anomalies on odd isotopes suggesting mass-independent fractionation. These anomalies noted as  $\Delta^{199}\text{Hg}$  for 199 isotope of Hg range from -0.12 and -0.56‰ (same behavior for  $\Delta^{201}\text{Hg}$ , Annexe 1) in agreement with literature data in lichens, foliage and Spanish moss (Blum et al., 2012; Carignan et al., 2009a; Demers et al., 2013; Estrade et al., 2010a; Ghosh et al., 2008; Yin et al., 2013a). Geographical distribution of  $\Delta^{199}\text{Hg}$  do not show significant variation of the MIF over the territory (ANOVA,  $p = 0.082$ ,  $F = 1.873$ ).  $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  is also a proxy for reaction undergone by atmospheric mercury. A ratio near 1 or 1.3 is usually considered to reflect either the photoreduction of Hg(II) or MeHg as suggested by Bergquist and Blum (2007). Ratio larger than 1.6 represents NVE observed for several reaction like  $\text{Hg}^0$  liquid evaporation or dark abiotic reduction (Estrade et al., 2009; Wiederhold et al., 2010; Zheng et al., 2007). In lichens,  $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  ratio close to unity ( $0.98 \pm 0.02$ ,  $p < 0.0001$ ) indicates an origin from photo-chemical reduction of Hg(II) to Hg(0) (Blum and Bergquist, 2007; Sonke, 2011). Sites in the vicinity of the steel industry have  $\Delta^{199}\text{Hg}$  around zero or a positive anomaly. CPIA-1 and 4 have  $\Delta^{199}\text{Hg}$  values of respectively  $-0.07 \pm 0.06\text{‰}$  and  $0.04 \pm 0.08\text{‰}$ . On the contrary, CPIA-2 and 3 have  $\Delta^{199}\text{Hg}$  values of  $0.35 \pm 0.04\text{‰}$  and  $0.09\text{‰}$ . Similar data were reported in the literature for  $\Delta^{199}\text{Hg}$  in lichens. Blum et al. (2012) in Athabasca oil sands reported similar MIF in lichens close to an AOSR plant. They report also a sharp decrease of MIF to negative values with the distance to the plant. Other authors also reported a modification of the MIF of Hg with the distance to a point source contamination (Estrade et al., 2011, 2010a; Sonke et al., 2010).

Anthropogenic emissions of Hg in France were measured in soils, sediments and lichens. The authors observed differences on MDF between contaminated sites and background sites. They also observed a negative MIF linked to photoreduction. Sonke et al. (2010b) highlighted in sediments from the Lot river (Southwestern France) that sites representatives of the geogenic and atmospheric background had a  $\delta^{202}\text{Hg}$  of -1.00‰ with a  $\Delta^{199}\text{Hg}$  of -0.2‰. On the contrary, sediments contaminated by a non-ferrous industry had a heavier signature ( $\delta^{202}\text{Hg} = +0.22 \pm 0.52\text{‰}$  and  $\Delta^{199}\text{Hg} = -0.09 \pm 0.05\text{‰}$ ). Estrade et al. (2011) observed that soils from Metz city (Northeastern France) representative of the geogenic background had a  $\delta^{202}\text{Hg}$  about  $-0.90 \pm 0.15\text{‰}$  similar to Lot sediments (Sonke et al., 2010). However they reported a MIF close to zero in these soils. They attributed it to the absence of processes conducting to a modification in the fingerprint of Hg in soils. These soils seem to be more representative of the geogenic background over the area. For contaminated soils in the vicinity of a Pb-Zn smelter, they reported a  $\delta^{202}\text{Hg}$  of  $-0.55 \pm 0.15\text{‰}$  without MIF. Estrade et al. (2010) reported



in lichens for rural areas  $\Delta^{199}\text{Hg}$  of  $-0.50 \pm 0.05\%$  and  $\delta^{202}\text{Hg}$  of  $-1.27 \pm 0.23\%$ . These values are really different compared to data reported in this study for AA and FA suggesting a “regional” atmospheric pool different of the Metz area with lower MIF and heavier isotopic signature.

Plot of  $\delta^{202}\text{Hg}$  as a function of  $1/[\text{Hg}]$  (Figure D-7) show that IA Pays Basque (W) is clearly discriminated supposing a different emission and input source of Hg. Each areas (Béarn and Pays Basque) display different trends.  $\delta^{202}\text{Hg}$  on Béarn sites (E) have a heavier isotopic signature for less contaminated sites contrary to Pays Basque sites suggesting a diffuse source of contamination. Estrade et al. (2010) suggest that in urban areas, the potential anthropogenic sources of contamination are domestic heating systems, small industrial complexes, etc. On Pays Basque area (W), enrichment in heavier isotopes is linked to the increase of concentration suggesting a punctual source of contamination probably related to the steel industry. Several authors reports for similar activities enrichment in heavier isotopes close to contamination source (Estrade et al., 2011; Sonke et al., 2010).



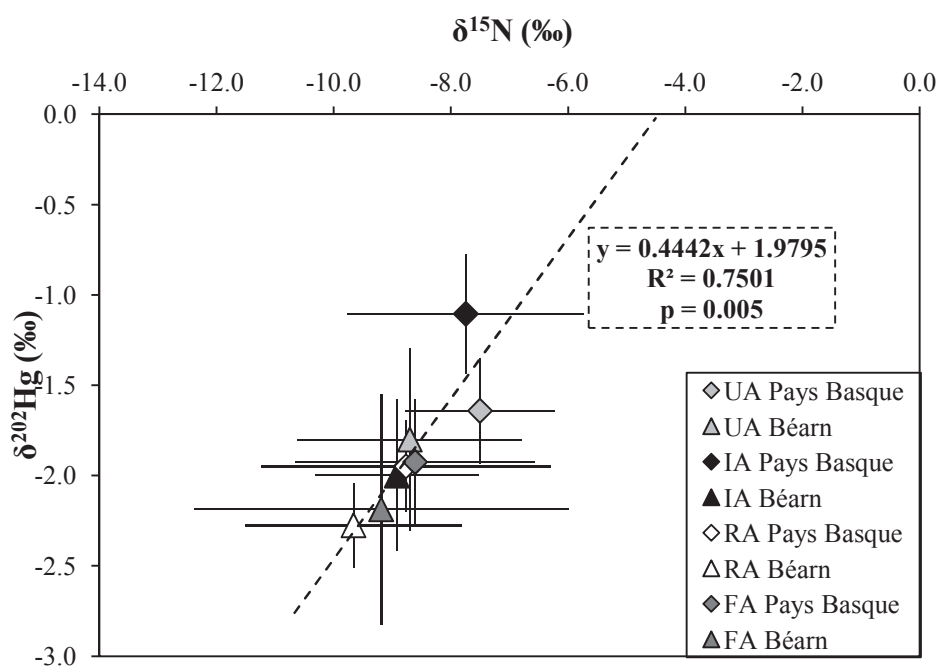
**Figure D-7: Relation between concentration and isotopic composition for  $\delta^{202}\text{Hg}$  versus  $1/[\text{Hg}]$  for urban (UA), industrial (IA), agricultural (AA) and forested areas (FA). These plot highlight a contamination source on the Pays Basque area (W) localized in industrial area.**

### **D.5.3 Multi-isotopic approach to constrain the Pb and Hg contamination**

### D.5.3.1 $\delta^{15}\text{N}$ vs. $\delta^{202}\text{Hg}$

Generally coupling between Hg and N are used in aquatic environments to identify the Hg isotopes fractionation occurring during trophic transfert (Jackson et al., 2008; Perrot et al., 2012, 2010).  $\delta^{202}\text{Hg}$  vs.  $\delta^{15}\text{N}$  plot (Figure D-8) exhibit a significant trend between Hg and N (slope of 0.4442,  $r^2 = 0.75$ ,  $p = 0.005$ ). No difference appears between Pays Basque and Béarn suggesting a common source of nitrogen over the whole territory. However, anthropogenic areas of Béarn and Pays Basque have heavier isotopic signature compared to rural areas. Moreover, IA and UA Pays Basque are distinct compare to the rest of the data. This suggests that emissions of the steel industry influence both N and Hg isotopic compositions over the Pays Basque area (W).

The plot of  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  versus  $\delta^{15}\text{N}$  (data not shown) does not show significant trends suggesting no link between Pb and N sources.

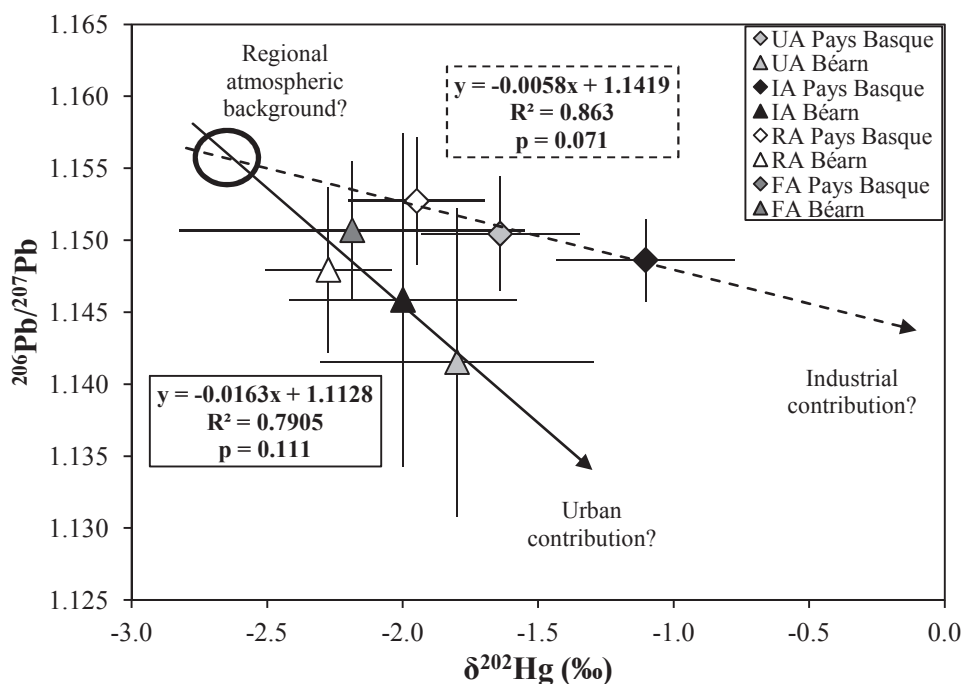


**Figure D-8: Isotopic composition of nitrogen ( $\delta^{15}\text{N}$ ) versus Hg isotopic signature ( $\delta^{202}\text{Hg}$ ) for urban (UA), industrial (IA), agricultural (AA) and forested areas (FA) on the Pyrenees-Atlantiques territory. Relationship between these two isotopic systems suggests a mixing between an industrial end-member and the “regional” atmospheric background.**

### D.5.3.2 Combining $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $\delta^{202}\text{Hg}$ isotopic fingerprint

Data acquired for Pb and Hg isotopic ratios showed that Béarn and Pays Basque area are not influenced by the same type of contamination source. Combining these information can help

to constrain the contamination sources and define possible impact on the Pyrenees-Atlantiques territory. A previous work made by Mil-Holmens et al. (2013) used this multi-isotopic approach to confirm the anthropogenic enrichment in marine sediment.



**Figure D-9:** Plot of  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  versus  $\delta^{202}\text{Hg}$  (‰) for urban (UA), industrial (IA) agricultural (AA) and forested areas (FA). The two trends observed on Pays Basque (W) and Béarn (E) suggest a different contamination source on these areas.

The distribution of  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  as a function of  $\delta^{202}\text{Hg}$  on Pays Basque area (W) and Béarn area (E) allowed to identify two trends (Figure D-9). The slopes obtained for Pays Basque area (W) of  $-0.006 \pm 0.002$  ( $p = 0.071$ ) and for Béarn area of  $-0.016 \pm 0.006$  ( $p = 0.111$ ) suggest two different contamination sources and a common end member. This common end-member is represented by the intercept of the two trends obtained for Pays Basque and Béarn areas. This end-member may represent the “regional” atmospheric background in lichens. The determination of this end-member gives a  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio of 1.158 and a  $\delta^{202}\text{Hg}$  value of  $-2.77\text{‰}$ . Value obtained for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  is consistent to value reported by Monna et al. (2004) for Pb isotopes in peat bogs from Pays Basque ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  of  $1.159 \pm 0.003$ ) and by Veschambre et al. (2008) for lichens from remote area in Aspe valley (SW France)

( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.151 \pm 0.005$ ). However, these values estimated here are consistent with value estimated with the plot  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  versus  $1/[\text{Pb}]$  ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.168$ ).  $\delta^{202}\text{Hg}$  value of  $-2.77\text{‰}$  estimated here as the “regional” atmospheric background is consistent with some values measured in lichens from this study ( $-2.74\text{‰}$ ) and with values reported in foliage from forested ecosystem and lichens from Canada (Blum et al., 2012; Demers et al., 2013). On the Pays Basque area (W) intercept for  $\delta^{202}\text{Hg}$  of zero gives  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio of  $1.142 \pm 0.003$  suggesting an industrial contribution on the territory confirm by the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio measured in CPIA 2 and 3 in the vicinity of the steel industry with respectively 1.147 and 1.148. On the Béarn area (E),  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio of 1.1128 obtained for the y-intercept suggests the contribution of “old” leaded gasoline consistent with values reported for leaded gasoline in France ranging between 1.069 and 1.115 (Monna et al., 1997; Roy, 1996; Véron et al., 1999).

The two trends obtained on Pays Basque (W) and Béarn (E) areas permit to identify the main anthropogenic contribution on the territory without sampling near contamination source. These results improve the integrated sampling of bioaccumulators to evaluate the contamination on heterogeneous territory.

#### **D.5.3.3 Spatialization of the isotopic information using GIS**

Results of multiple linear regression models (MLRM) are reported in Table D-5 and in **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

The determination coefficient of the MLRM obtained for Pb isotopes is  $r^2 = 0.318$ . The main variable involved in the variability is the road traffic. This result is in agreement with observation made for the isotopic composition measured on the territory still impacted by old leaded gasoline in road dust remobilized in the environment. But the model do not considered the industrial density as an explanatory factor. In Pays Basque territory isotopic composition measured in the lichens was different and representative of industrial inputs from the smelter. As a possible explanation is that signature in lichens are too similar to be significantly different. But on the industrial area of Pays Basque, Pb concentrations are statistically different of Pb concentrations in anthropogenized areas of Béarn (Barre et al., in prep). The model does not take into account the point source contamination of the steel industry and only considered the density of industrial areas. Moreover, the variations of the sampling uncertainty of the isotopic ratios of  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  are linked to rain event. They can imply shifts in the isotopic fingerprint of Pb. Pb concentrations are also concerned by this variability. It is

therefore possible to have underestimated both Pb isotopes and Pb concentrations. As for Hg, information about the point source contamination is given by the distance to the coast ( $r = -0.238$ ). So isotopic variation of Pb on the territory is mainly governed by road density and a point source contamination can be detected on the Pays Basque area using distance to the coast.

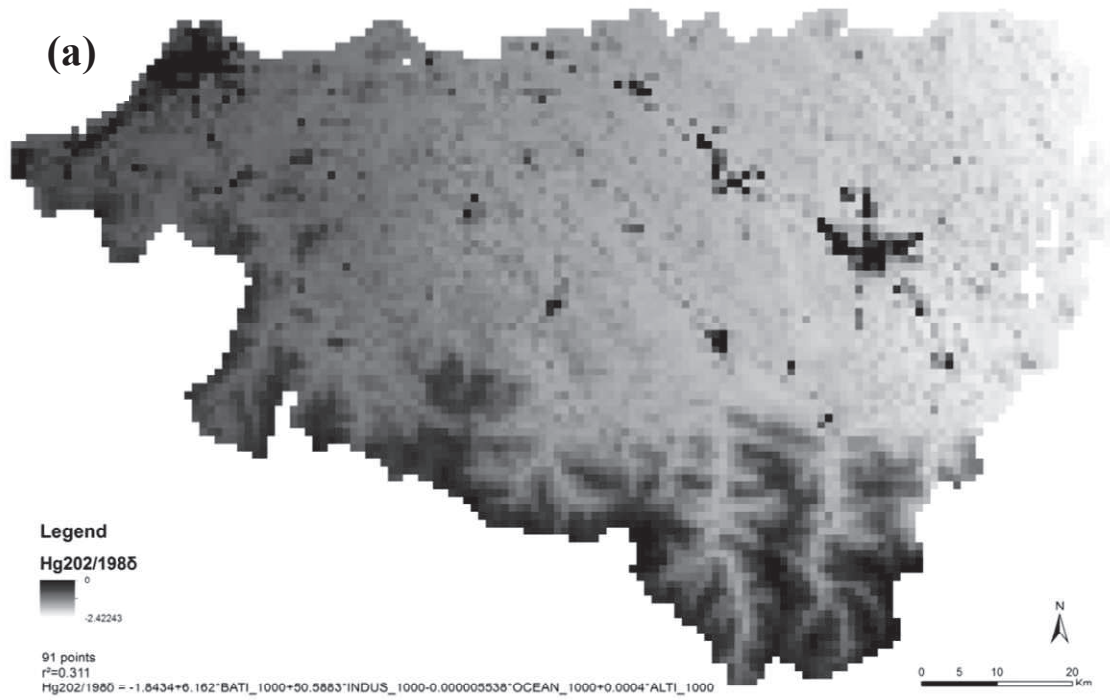
For the Hg isotopes, determination coefficient obtained for  $\delta^{202}\text{Hg}$  and  $\Delta^{199}\text{Hg}$  are respectively of 0.311 and 0.312. Urban and industrial densities are according to the model the main parameters of the isotopic distribution confirming hypotheses made that Béarn are more impacted by urban activities and Pays Basque by industrial activities mainly represented by the steel industry in the north of Bayonne city. Moreover matrix correlation obtained for  $\delta^{202}\text{Hg}$  and for  $\Delta^{199}\text{Hg}$  show that geographical factors are more correlated with the MDF than with the MIF. In the whole territory the MIF is similar and does not vary except in the vicinity of the steel industry not report in the model contrary to MDF which is clearly dependent of the human development. The model confirmed assumption made before the sampling that Hg isotopes signatures are different between rural and anthropogenized areas and significant. Distance to the coast reveals that Pays Basque is more contaminated than Béarn areas (respectively for  $\delta^{202}\text{Hg}$  and  $\Delta^{199}\text{Hg}$  of -0.325 and -0.289). Contrary to building and industrial density, distance to the coast present the same correlation coefficient for MDF and MIF meaning that MIF is different on Pays Basque area.

Finally, the multiple linear regression model was applied to nitrogen isotopes. The determination coefficient obtained is lower than Pb and Hg ( $r^2 = 0.243$ ). The explanatory variables determined by the model are the industrial density and the water balance. Anthropogenic activities are one of the main source of nitric-N ( $\text{NO}_3^-$ ) in the atmosphere (Cornell et al., 2003). Moreover, N is mainly assimilated in lichens by precipitation, the water balance is illustrating here the accumulation way of N by the lichens. For high water balance,  $\delta^{15}\text{N}$  will be highly negative indicating large fractionation of N during its transport and its accumulation in the environment. Contrary to Hg and Pb, the N model does not use distance to the ocean as an explanatory variable meaning that differences between Pays Basque and Béarn areas are not significant. However, in lichens on the territory  $\delta^{15}\text{N}$  variation are too small to identify the origin of N. the model gives only an information about the kind of accumulation of the N by the lichens.

**Table D-5: Equation obtained as a function of geographical parameters of the spatialization model. In bold are reported the correlation coefficient of the predominant variables of the model.**

Variables	Agricultural density	Building density	Industrial density	Road density	Distance to the coast	Orientation	Water balance	Elevation	Slope	r <sup>2</sup>	Equation model
$\delta^{202}\text{Hg}$	0.398	<b>0.353</b>	<b>0.337</b>	0.352	<b>-0.325</b>	-0.107	0.264	<b>-0.055</b>	0.002	<b>0.311</b>	$\delta^{202}\text{Hg} = -1.84 + 6.16 * \text{Building density} + 50.6 * \text{Industrial density} - 5.54\text{E-}06 * \text{Distance to the coast} + 4.05\text{E-}04 * \text{Elevation}$
$\Delta^{199}\text{Hg}$	0.283	<b>0.102</b>	<b>0.068</b>	0.008	<b>-0.289</b>	<b>0.197</b>	0.417	<b>0.184</b>	0.117	<b>0.312</b>	$\Delta^{199}\text{Hg} = -0.29 + 1.66 * \text{Building density} + 11.0 * \text{Industrial density} - 8.05 * \text{Road density} - 1.20\text{E-}06 * \text{Distance to the coast} + 1.84\text{E-}04 * \text{Orientation} + 1.13\text{E-}04 * \text{Elevation}$
$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	-0.137	-0.346	-0.325	<b>-0.465</b>	<b>-0.238</b>	0.079	0.257	0.085	0.291	<b>0.318</b>	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.16 - 0.80 * \text{Road density} - 7.14\text{E-}08 * \text{Distance to the coast}$
$\delta^{15}\text{N}$	0.311	0.161	<b>0.112</b>	0.139	-0.190	0.120	<b>0.461</b>	0.285	0.192	<b>0.243</b>	$\delta^{15}\text{N} = -10.9 + 141 * \text{Industrial density} + 4.27\text{E-}03 * \text{Water balance}$

Isotopic composition Hg202/1985 (regression analysis)



Isotopic composition Pb206/207 (regression analysis)



Figure D-10 : Mapping of the spatialization models for (a)  $\delta^{202}\text{Hg}$  (‰), (b)  $\Delta^{199}\text{Hg}$  (‰), (c)  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  and (d)  $\delta^{15}\text{N}$  (‰)



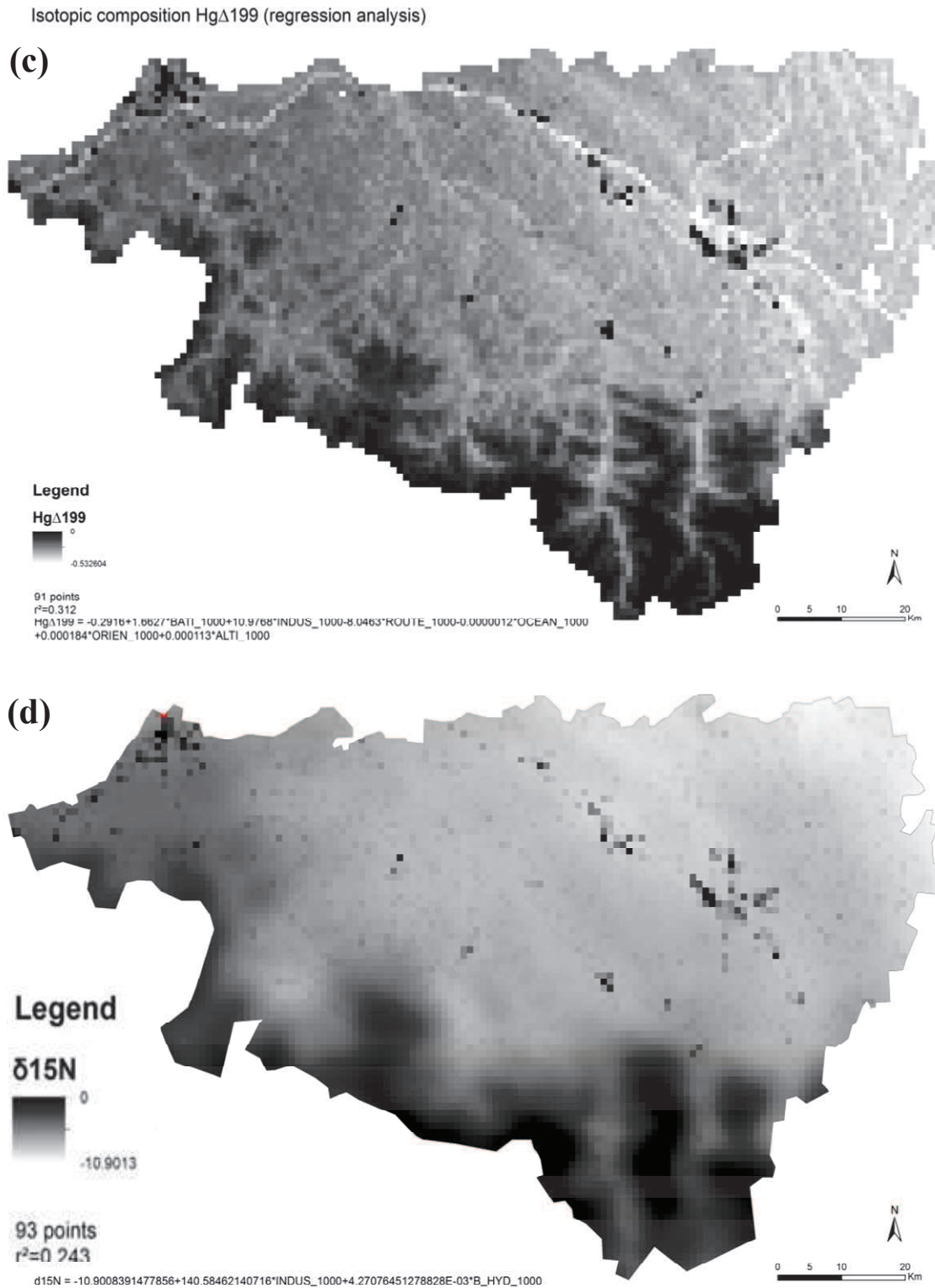


Figure D-11 (suite) : Mapping of the spatialization models for (a)  $\delta^{202}Hg$  (‰), (b)  $\Delta^{199}Hg$  (‰), (c)  $^{206}Pb/^{207}Pb$  and (d)  $\delta^{15}N$  (‰)



To better understand the variability of the isotopic composition over the territory, a model of the distribution of the isotopic composition was determined. “Isoscapes” obtained allow to describe the main spatial variations but do not provide any information about sources of contamination. They demonstrate their ability to highlight potential contaminated areas and can be used as a first approach to depict the spatial variation of Pb and Hg isotopic composition and the fate of these contaminants in areas with no specific or unidentified source of contaminations.

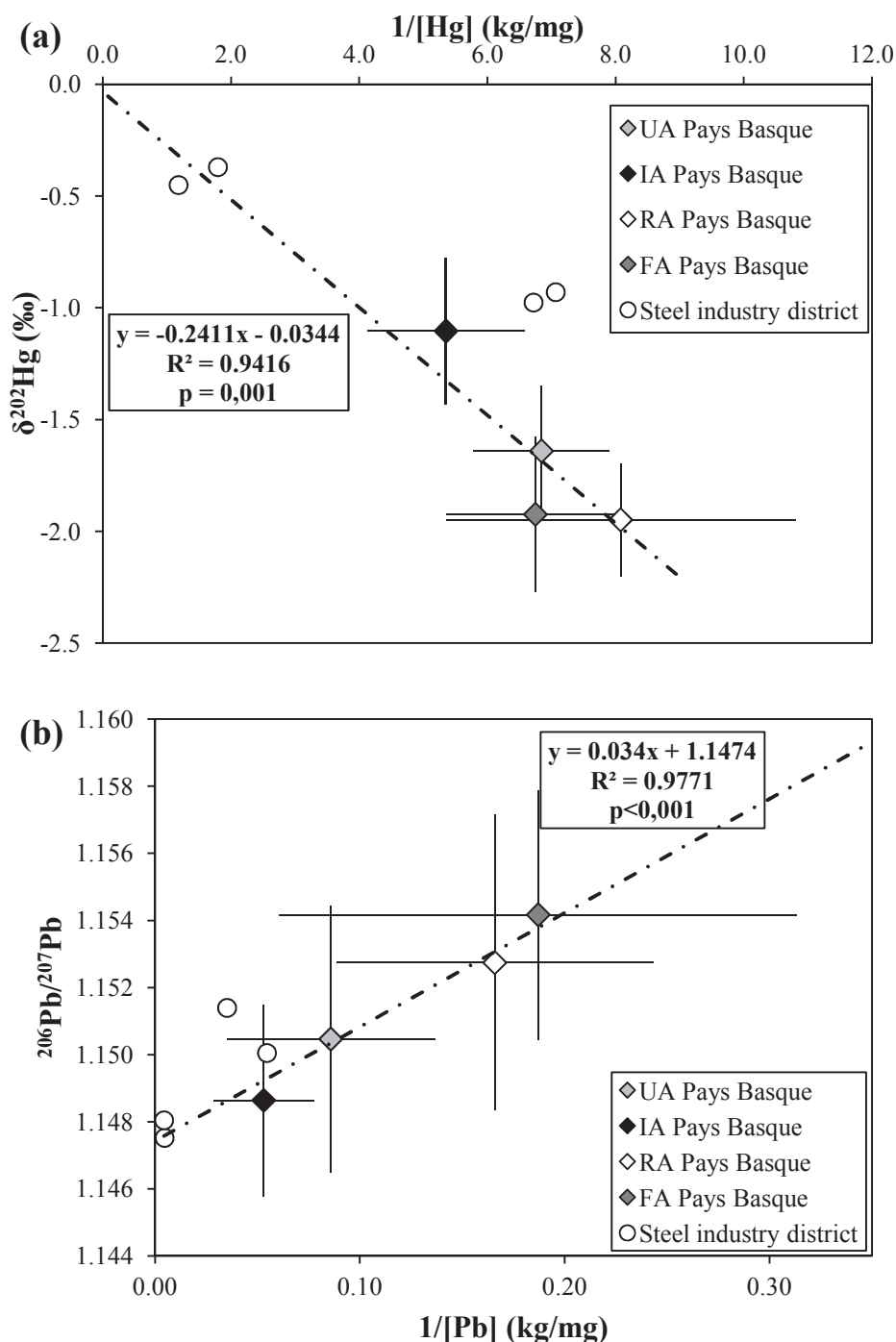
#### **D.5.3.4 Identification of Pb and Hg contamination in the Pays Basque area (West Pyrenees-Atlantiques)**

In the Pays Basque area, the  $\delta^{202}\text{Hg}$  is inversely correlated to the Hg concentration. The plot of  $\delta^{202}\text{Hg}$  versus  $1/[\text{Hg}]$  exhibit a linear relationship ( $r^2 = 0.942$ ) suggesting that the steel industry have a distinct signature (Figure D-12a). On the contrary,  $\Delta^{199}\text{Hg}$  is not correlated to Hg concentrations. The distribution of the different geographical areas along the trend (Figure D-12(a)) implies a dilution of the signature of the Hg-rich source at a local scale. The  $\delta^{202}\text{Hg}$  of this source can be estimated by linear regression. Y-intercept has a  $\delta^{202}\text{Hg}$  value of  $-0.035 \pm 0.005\%$  similar to signature reported by Estrade et al; (2011) for a Pb-Zn smelter in the city of Metz (northeastern France). If the signature is originating from the smelter, a binary mixing model approach between two well defined end-members (contaminant and background) can be applied. The relative contribution of the anthropogenic contribution is determined by the traditional mass balance mixing equation:

$$\delta^{202}\text{Hg}_{\text{sample}} = X_{\text{cont}} \times \delta^{202}\text{Hg}_{\text{cont}} + X_{\text{bgd}} \times \delta^{202}\text{Hg}_{\text{bgd}} \quad \text{Eq. D-1}$$

$$1 = X_{\text{cont}} + X_{\text{bgd}} \quad \text{Eq. D-2}$$

where  $\delta^{202}\text{Hg}_{\text{sample}}$ ,  $\delta^{202}\text{Hg}_{\text{cont}}$  and  $\delta^{202}\text{Hg}_{\text{bgd}}$  refer to the Hg isotopic composition of the lichen sample, the contamination source and the “regional” atmospheric background.  $X_{\text{cont}}$  and  $X_{\text{back}}$  refer to the relative contribution of the contamination source and “regional” atmospheric background. For Pb, the simple binary model was used (Monna et al., 1997) and is similar to EQ. D-1 replacing  $\delta^{202}\text{Hg}$  by  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  Figure D-12b. “Regional” atmospheric background was evaluated using  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  vs.  $\delta^{202}\text{Hg}$  plot and provides values of 1.158 for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  and for  $\delta^{202}\text{Hg}$  value obtained is about  $-2.77\%$ . These values were used to evaluate the source contribution in lichens of Pays Basque area.



**Figure D-12: Relation between concentration and isotopic composition for (a)  $\delta^{202}\text{Hg}$  and (b)  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  on the Pays Basque area. Lichens collected on sites in the steel industry district (open circles) confirm the contamination observed on the Pays Basque area.**

For  $\delta^{202}\text{Hg}$ ,  $X_{cont}$  on IA and UA Pays Basque varies from 25 to 73‰ (Figure D-13a). Higher values were obtained for industrial areas (37 to 88‰). Samples with the higher contribution were located near the steel industry (CPIA 1, 66%; CPIA-2, 88%; CPIA-3, 85%; CPIA 4, 67%) and in the southeastern part (ZI 2, 73% ; BAB 3, 71%) and lower contribution were found further away. The mean contribution of the steel industry is for IA and UA of Pays

Basque respectively of  $41 \pm 11$ ,  $61 \pm 13\%$ . The Hg contamination impacts mostly the urban and the industrial areas and principally sites located in the southeastern part of the territory.

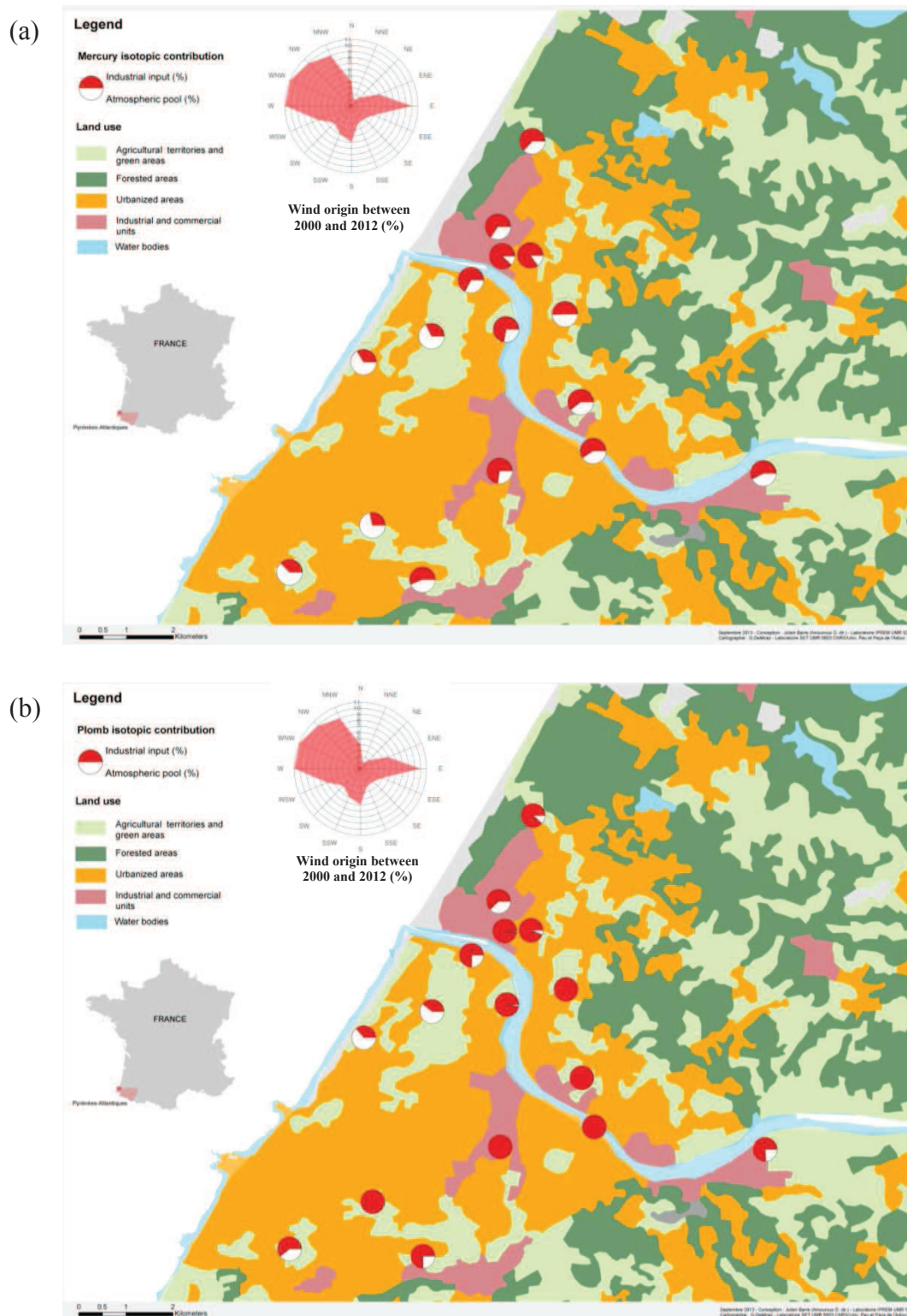


Figure D-13: Map of the industrial and urban areas of ACBA (Pays Basque, W) for (a)  $\delta^{202}\text{Hg}$  and (b)  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . Industrial contribution of emissions sources (red, %) and atmospheric background (white, %) are represented.

For  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  on UA and IA Pays Basque  $X_{cont}$  varies from 31 to 140%.  $X_{cont}$  for samples collected near the steel industry are respectively for CPIA 1, 2, 3 and 4 of 62, 99, 94 and 75% (Figure D-13b). Values higher than 100‰ obtained for Pb ratios suggest that the steel industry is not the sole contributor on the area and may involved persistent “old” leaded gasoline. Potential contamination of the steel industry can only be evaluated on the immediate vicinity of the smelter and a ternary mixing model should be suitable to depict the contamination over the area.

Results obtained for Pb and Hg are quite similar in the vicinity of the steel industry but in the rest of the territory Pb source influence is difficult to depict. Sites in IA and UA Pays Basque seem to be influenced by persistence of “old” leaded gasoline and a ternary model is needed. Because Pb isotopes are distributed along a dilution line, it is not possible to implement such a model. Spatialization of the Pb and Hg isotopic composition highlighted that IA and UA of Pays Basque (W) were potentially more impacted by anthropogenic activities confirmed by the source appointment model identifying the steel industry as a major contributor of the contamination on these areas.

## **D.6 Acknowledgment**

This research was funded by the Conseil Général des Pyrénées-Atlantiques. Julien Barre is grateful of a CNRS/UPPA fellowship.



# Chapitre E



*Comparaison de la signature en Hg et Pb  
dans deux bioaccumulateurs  
atmosphériques dans la plus grande forêt  
de Hêtres pyrénéenne*



**Chapitre E**      **« Comparaison de la signature en Hg et Pb dans deux bioaccumulateurs atmosphériques dans la plus grande forêt de Hêtres pyrénéenne (Forêt d'Iraty, Pyrénées Ouest, France/Espagne) »**

**“A comparison of isotopic signature of Hg and Pb in two atmospheric bioaccumulators in the largest Pyrenean beech forest (Iraty Forest, Western Pyrenees, France/Spain)”**

**Julien P.G. Barre<sup>1</sup>, Cristina Sola-Larrañaga<sup>3</sup>, Silvia Queipo Abad<sup>1</sup>, Gaëlle Deletraz<sup>2</sup>, Sylvain Bérail<sup>1</sup>, Emmanuel Tessier<sup>1</sup>, Hervé Pinaly<sup>1</sup>, David Elustondo Valencia<sup>3</sup>, Jesus Miguel Santamaria<sup>3</sup>, Alberto De Diego<sup>4</sup>, Valérie Simon<sup>5</sup>, David Amouroux<sup>1</sup>**

1. *Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE), Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM), UMR 5254 CNRS - Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, France,*
2. *Laboratoire Société, Environnement et Territoire (SET), UMR 5603 CNRS - Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, France,*
3. *Department of Chemistry and Soil Science, University of Navarra, Pamplona, Navarra, Spain*
4. *Department of Analytical Chemistry, University of the Basque Country, Bilbao, Basque Country, Spain.*
5. *Laboratoire Chimie Energie et Environnement-Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques de Toulouse, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, France*

**(En préparation)**



## **E.1 Résumé**

La contamination atmosphérique a été investiguée dans les lichens et les mousses de la plus grande forêt de hêtres d'Europe. Ces biomoniteurs sont représentatifs de différents temps d'intégration montrant différentes informations sur la contamination de la zone. La composition isotopique du Pb et du Hg de ces deux bioaccumulateurs ont été comparées avec la composition isotopique dans des échantillons de sols a été également investiguée sur des sites sélectionnés.

Cette comparaison des compositions isotopiques dans les mousses et les lichens révèle que les mousses intègrent un signal plus récent et des signatures isotopiques plus homogènes. Le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  a mis en évidence que la signature actuelle du bruit de fond atmosphérique est proche de 1.158 et cohérente avec le Pb européen d'origine industrielle. Au contraire les lichens ont enregistré une signature plus ancienne représentative du mélange entre du « vieux » Pb des essences plombées et le Pb industriel européen. Elles montrent également que les lichens ne sont pas en équilibre avec l'atmosphère environnante et préservent l'accumulation métallique passée au cours de leur vie.

La signature isotopique du Hg permet de discriminer grâce au MIF la fraction accumulée dans chaque bioaccumulateurs. Les mousses semblent accumuler plus de Hg provenant des précipitations avec un MIF proche de zéro ( $0.01 \pm 0.08\text{‰}$  (1SD)) contrairement aux lichens dérivant le Hg de la phase gazeuse. L'information intégrée temporelle accumulée dans les lichens indique également un phénomène de contamination passée qui n'est pas détecté dans les mousses récentes. Dans ce cas, des  $\delta^{202}\text{Hg}$  très négatifs ont été mesurés (jusqu'à  $-4.69\text{‰}$ ) dans des zones spécifiques géographiquement contraintes. Nous suggérons ici que les feux de forêt pourrait être la principale source d'une telle contamination en Hg à un MDF significativement négatif de la fraction de Hg émise.

Cette étude démontre que les lichens et les mousses ou les bioaccumulateurs ayant des temps d'intégration d'accumulation différents combinés avec les compositions isotopiques en Hg ou Pb peut fournir des informations complémentaires sur le traçage de source en milieu forestier. Pour la première fois il est proposé que les feux de forêt peuvent être tracés par les isotopes du Hg dans les écosystèmes forestiers.

## **E.2 Abstract**

Atmospheric contamination in the largest European forest of beech trees was investigated using mosses and lichens. These biomonitors are characteristic of different integration time displaying different information on the contamination over the area. Pb and Hg isotopic composition of these two bioaccumulators was compared and Hg isotopic compositions in soils samples were also investigated on selected sites.

This comparison on the isotopic composition in mosses and lichens reveals that mosses integrate a more recent signal and signature are more homogeneous.  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios highlighted the actual signature of the global atmospheric pool close to 1.158 and consistent with the industrial European Pb. On the contrary lichens have recorded an older signature representative of a mixture between “old” leaded gasoline and industrial European Pb. It also demonstrates that lichens are not in equilibrium with the surrounding atmosphere and preserve past metal accumulation during their life span.

Isotopic fingerprint of Hg allow to discriminate the fraction accumulated in each bioaccumulator according to their MIF. Mosses seem to accumulate more Hg from precipitation with a MIF close to zero ( $0.01 \pm 0.08\%$  (1SD)) contrary to lichens mainly deriving Hg accumulation from the gaseous phase. The time integrated information accumulated in lichens also indicates a past contamination phenomenon which is not detected in recent mosses. In this case, very negative  $\delta^{202}\text{Hg}$  were measured in lichens (down to  $-4.69\%$ ) in specific areas geographically constrained. We suggest here that forest fire could be the main source of such Hg contamination associated to significant negative MDF of the emitted Hg fraction.

This study demonstrated that lichens and mosses or bioaccumulators having different accumulation integration time combined with isotopic composition of Hg or Pb can provide complementary information about source tracing in forested environment. For the first time, it is proposed that forest fire can be traced by Hg isotopes in forest ecosystem.

### **E.3 Introduction**

Bio-accumulators like lichens and mosses are good tools to assess the heavy metals contaminations and give complementary information on metal accumulation (Bargagli et al., 2002; Giordano et al., 2013b; Szczepaniak and Biziuk, 2003). None of them have no roots and influence of substratum is negligible. Metals accumulated can be sort to be originated of atmospheric deposition (Szczepaniak and Biziuk, 2003).

Recent studies demonstrated that Hg concentrations in mosses are not well correlated with atmospheric deposition and especially with precipitation (Harmens et al., 2010; Schröder et al., 2010). Authors suggested that the chemistry of Hg plays also a major role in accumulation of Hg in mosses.

Mountain ecosystems can be impacted by local anthropogenic sources (road traffic, industrial pollution from valley, agricultural activities) but also by synoptic pollution (global atmospheric pool) (Ezcurra et al., 2013; Moldovan et al., 2007; Veschambre et al., 2008). These ecosystems are particularly sensitive and fragil. They are as an indicator of the global changes and of the stresses implied by anthropogenic activities. Iraty forest located on the Franco-Spanish border in the Western part of the Pyrenees displays agricultural activities and tourism as the mains local sources of contamination on the area. In addition, a waste incinerator located on the French side of the forest can also be a potential contamination source.

The measurement of the isotopic composition of heavy metals has enhanced the identification of pollution sources. Lead isotopes are widely used to trace numerous contaminations in the environment (Carignan and Gariépy, 1995; Carignan and Simonetti, 2002; Cloquet et al., 2006; Monna et al., 2004; Veschambre et al., 2008). Lead has four stable isotopes (204, 206, 207 and 208).  $^{204}\text{Pb}$  is the only non radiogenic isotope, the others coming from radioactive decay of U (238 and 235) and  $^{232}\text{Th}$ . Since the ban of leaded gasoline, European atmospheric signature of Pb is representative of industrial background (Cloquet et al., 2006).

Since the development of analytical tools giving precise and accurate isotopic measurement, Hg stable isotopes were used to trace contamination and processes in the environment (Estrade et al., 2010a; Gratz et al., 2010; Hintelmann and Lu, 2003; Lauretta et al., 2001; Perrot et al., 2010; Sherman et al., 2012). Hg has seven stable isotopes (196, 198, 199, 200, 201, 202 and 204).

During its transfer between reservoir, Hg can fractionate in a mass-dependent or mass-independent way (MDF and MIF). MDF is commonly reported with  $\delta^{202}\text{Hg}$  notation and can occur during redox transformations, biological cycling or during its volatilization (Bergquist and Blum, 2009). MIF reported as  $\Delta^{199}\text{Hg}$  and  $\Delta^{201}\text{Hg}$  is a more complex mechanism and is produced during photochemical reaction and evaporation of native Hg (Bergquist and Blum, 2009; Carignan et al., 2009a; Wiederhold et al., 2010). Many studies have used Pb and Hg isotopes in lichens to discriminate the atmospheric contamination (Carignan and Gariépy, 1995; Cloquet et al., 2006; Estrade et al., 2010a; Monna et al., 2011). The data obtained for Hg isotopes suggest that anthropogenic sources induced heavier isotopic signature in Hg deposited (Barre et al., n.d.; Estrade et al., 2010a). Studies on atmospheric Hg exhibit that precipitation display close to zero to positive MIF and species specific isotopic composition of atmospheric Hg suggest that  $\text{Hg}_p$  and  $\text{Hg(II)}$  have a more positive MIF compared to  $\text{Hg(0)}$  displaying a negative  $\Delta^{199}\text{Hg}$  (Demers et al., 2013; Gratz et al., 2010; Rolison et al., 2013b; Yin et al., 2013a).

This study reports Hg and Pb isotopic composition in mosses, lichens and soils from a forest ecosystem at different elevation on the French and Spanish side of the Pyrenees Mountain. The main goals are to study the atmospheric deposition of Hg and Pb by the comparison of the isotopic signature in the bio-monitors and differentiate the information provided at different time scale and discriminate the atmospheric source of Hg and Pb on the area using geographical information system (GIS) and other contaminants such as trace metals.

## **E.4 Material and methods**

### **E.4.1 Study area**

The study was done in the largest European beech forest: the Iraty forest which is a Natura 2000 area. This forest is located on each side of the Franco-Spanish border between Autonomous Community of Navarre and the Pyrenees-Atlantiques (southwestern France) with a surface area of 17300 hectares. This forest is far from anthropogenic activities (urban and industrial areas) and the main activity in this area is sheep and cow farming and mountain tourism. Annual precipitations over the area range between 1200 and 1500 mm/yr. A working area of 30 km x 30 km was defined centered on the Iraty forest (Figure E-1).

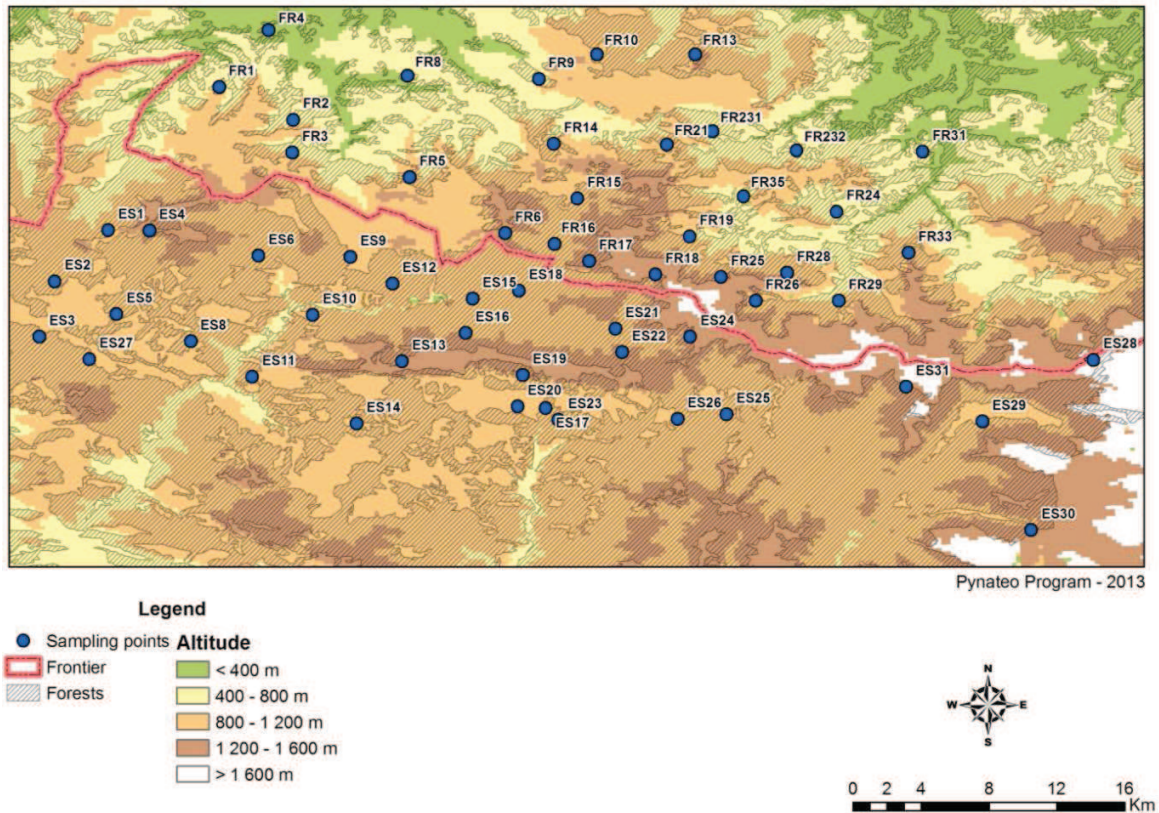


Figure E-1: Map of the sampling area of 30 km x 30 km centered on the Iraty forest. 59 sampling sites selected according to their elevation and their position on the sampling area.

On the Spanish side the sampling area covers all the forest and elevation ranged from 800 to more than 1400m. On the contrary, the area on the French side cover the forest and peripheral zone composed of small forests. The gradient of elevation on the French side is higher than in Spain and goes to 400 to more than 1400m. To have the best representation of the study area, the location of the points were determined according to the elevation and sorted in different class of elevation: below 400, 400-800, 800-1000, 1000-1200 and above 1200 meters. Because the relief and the dispersion of the forest are different on each side of the border, only French points were sampled at less than 800 meters



#### **E.4.2 Sample collection and preparation**

The locations of the sites are represented on Figure E-1 and represent 59 sampling points (31 on the Spanish side and 28 on the French side) for which coordinates are reported in Annex 2. The sampling campaign was performed during fall 2011 (November). The lichens collected are epiphytic lichens (growing on tree bark). A multi-species sampling was performed and lichens species collected are: *Parmelia Caperata*, *Parmelia sulcata*, *Hypogymnia physodes*, *Lobaria pulmonaria*, *Evernia prunastri* and *Usnea sp.*. These lichens have integrated several years of atmospheric deposition. The samples were collected at 100 meters of any road to prevent the redeposition of particles. Sampling sites are represented in Figure 1. The samples were collected with gloves and stainless steel tools at a height between 1 and 2 meters on the tree bark according to the French norm NF X903-43 (AFNOR, 2008). There were immediately packed in zip-lock PE bags and placed into a freezer (-20°C) back to the laboratory. Lichens were separated by hand from their substratum and crushed in a mixer mill (MM200, Retch) with Teflon bowl and balls to generate a homogenized powder. Sample powder were transferred into glass vials and stored at -18°C before mineralization. About 0.5 to 1g of sample was digested in a high pressure asher (HPA-S, Anton Paar) with 5mL of sub-boiled nitric acid for 3 hours at 300°C and 130 bars according to Estrade et al. (2009). This preparation was also performed on two reference materials of lichens, BCR 482 and IAEA 336.

For mosses, a mono-species sampling was performed. Moss *Hypnum cupressiforme* was collected on tree stump and placed in paper bags (González-Miqueo et al., 2010). Because it can be confused with other moss species, it was separated and identified at the laboratory. Only the living part of mosses was conserved representing an integration time of about 1 year. Sample digestion applied on mosses is the same as previously exposed for lichens.

Soil samples were also collected on lichens and mosses collection sites. Litter was removed and soils samples were collected at a depth of 5 cm and placed in zip-lock PE bags. They were lyophilized and digested in a 4 mL of reverse aqua regia (HNO<sub>3</sub>:HCl, 3:1) in 50mL polyethylene tubes at 85°C. To assess the recovery of the isotopic signatures, referenced material IAEA 405 (sediments) were digested with the same procedure.

#### **E.4.3 Metals concentrations measurement**

Hg concentrations of lichens, mosses and soils were measured by atomic absorption (advanced mercury analyzer, AMA 254, LECO). BCR 482 and TORT 2 were analyzed to monitor the efficiency of the thermal desorption. Recovery obtained for Hg analyses were about 94%.

Trace metal element concentrations were obtained by ICP-MS analyses (X2, Thermo) using appropriate dilution. During the measurement, internal standard  $^{115}\text{In}$  and  $^{191}\text{Ir}$  at known concentrations were added to sample and BCR 482 and IAEA 336 were characterized to insure the good recovery of the extraction method. Recovery obtained for Pb analyses were similar to Hg with 95%. Recovery for all the elements varies between 80 and 120%. Detection limits are comprised between 1 and 10 ng/L for ICP-MS.

#### **E.4.4 Pb and Hg Isotopic measurement**

Pb isotopes were first pre-concentrated in an ion exchange resin (Dowex 1X8, Acros organics 100-200 mesh) according to the procedure adapted Manhès et al. (1979), Cloquet et al. (2005) and give good recovery (between 85 and 110%). Fractionation of Pb isotopes during pre-concentration was also controlled with NIST 981 and BCR 482 and did not show any deviation.. Pb isotopes were also measured using MC-ICP-MS (Nu Instrument) coupled with a desolvator nebulizer (DSN-100, Nu Instrument). As for Hg, instrumental mass-bias was corrected with Tl internal standard added directly in Pb solution and with the measurement of NIST 981 every two samples.

Mercury isotopes analyses were performed according previous work (Bergquist and Blum, 2007; Gehrke et al., 2009; Laurretta et al., 2001) using a cold vapor generation with  $\text{SnCl}_2$  reduction coupled a MC-ICP-MS (Nu Plasma, Nu Instrument). To correct the instrumental mass-bias, internal standard of Tl (NIST 997,  $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl} = 2.38714$ ) and sample standard bracketing with NIST 3133 standard solution were used. All sample and standard were analyzed at 1ppb Hg. Mass-dependent fractionation (MDF) of mercury are reported as recommended by Bergquist and Blum (2007) relative to the NIST 3133 Hg solution and noted:

$$\delta^{xxx}\text{Hg} = \left( \frac{^{xxx}/^{198}\text{Hg}_{\text{sample}}}{^{xxx}/^{198}\text{Hg}_{\text{NIST 3133}}} - 1 \right) * 1000 \text{ in } \text{‰}$$

where xxx is the studied isotopes. For odd isotopes, mass-independent fractionation (MIF) of Hg is reported as the difference between the theoretical value predicted by MDF of  $\delta^{199}\text{Hg}$  and  $\delta^{201}\text{Hg}$  and the measured values and noted  $\Delta^{199}\text{Hg}$  and  $\Delta^{201}\text{Hg}$  in ‰ as described in Blum and Bergquist (Blum and Bergquist, 2007):

$$\Delta^{199}\text{Hg} = \delta^{199}\text{Hg} - 0.252 \times \delta^{202}\text{Hg}$$

$$\Delta^{200}\text{Hg} = \delta^{200}\text{Hg} - 0.502 \times \delta^{202}\text{Hg}$$

$$\Delta^{201}\text{Hg} = \delta^{201}\text{Hg} - 0.752 \times \delta^{202}\text{Hg}$$

Analytical uncertainty was evaluated by multiple measurement of UM-Almadén standard and certified reference material (BCR 482, lichen) giving for  $\delta^{202}\text{Hg}$  respectively of  $-0.61 \pm 0.26\%$  and  $-1.69 \pm 0.28\%$  and for  $\Delta^{199}\text{Hg}$   $0.00 \pm 0.13\%$  and  $-0.65 \pm 0.1\%$  (2SD for all uncertainty).

**Table E-1 Comparison of long term reproducibility of measurement of UM-Almadén and BCR 482 for CVG-MC-ICP-MS and DGA/CVG-MC-ICP-MS.**

			$\delta^{204}\text{Hg}$	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\delta^{201}\text{Hg}$	$\delta^{200}\text{Hg}$	$\delta^{199}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\Delta^{200}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	<i>n</i>
UM-Almadén	CVG-MC-ICP-MS 1 ppb	Moy (‰)	<b>-0.91</b>	<b>-0.61</b>	<b>-0.48</b>	<b>-0.30</b>	<b>-0.16</b>	<b>-0.02</b>	<b>0.01</b>	<b>0.00</b>	56
		2SD (‰)	0.34	0.26	0.26	0.19	0.17	0.12	0.10	0.13	
	DGA/CVG-MC-ICP-MS 50 ppt	Moy (‰)	<b>-0.85</b>	<b>-0.57</b>	<b>-0.46</b>	<b>-0.27</b>	<b>-0.14</b>	<b>-0.03</b>	<b>0.02</b>	<b>0.00</b>	43
		2SD (‰)	0.43	0.27	0.24	0.21	0.22	0.17	0.14	0.21	
BCR 482	CVG-MC-ICP-MS 1 ppb	Moy (‰)	<b>-2.64</b>	<b>-1.69</b>	<b>-1.92</b>	<b>-0.8</b>	<b>-1.1</b>	<b>-0.65</b>	<b>0.05</b>	<b>-0.65</b>	24
		2SD (‰)	0.42	0.28	0.31	0.16	0.15	0.15	0.09	0.1	
	DGA/CVG-MC-ICP-MS 50 ppt	Moy (‰)	<b>-2.66</b>	<b>-1.7</b>	<b>-1.94</b>	<b>-0.8</b>	<b>-1.08</b>	<b>-0.66</b>	<b>0.06</b>	<b>-0.64</b>	45
		2SD (‰)	0.52	0.33	0.27	0.26	0.2	0.15	0.14	0.15	

For samples with low concentrations of Hg, isotopic composition was determined by CVG/DGA-MC-ICP-MS (Berail et al., in prep, Chapter B). This technique use two gold traps after generation of Hg vapor to pre-concentrate the Hg and increasing the detection limit. It generates transient signals corrected using linear regression slope (LRS, (Epov et al., 2010). Samples were



analyzed at 50 ppt and UM-Almadén (n = 43) and BCR 482 (n = 45) were used as secondary standards giving respectively for  $\delta^{202}\text{Hg}$   $-0.57 \pm 0.27\text{‰}$  and  $-1.70 \pm 0.33\text{‰}$  and for  $\Delta^{199}\text{Hg}$   $0.00 \pm 0.21\text{‰}$  and  $-0.64 \pm 0.15\text{‰}$  (Table E-1).

## **E.5 Results and discussion**

### **E.5.1 Comparison of Pb and Hg bioaccumulation and isotopic composition in lichens and mosses**

#### **E.5.1.1 Pb and Hg concentration**

Hg and Pb concentrations are represented in Figure E-2 as fonction of each class of elevation selected. Pb concentrations in both bioaccumulators are substantially constant on the whole area. In lichens, Pb concentrations range from 1.64 to 87.5 mg/kg and in mosses from 0.98 to 12.3 mg/kg (see Annexe 2). Generally lichens are 4 times higher contaminated by Pb than mosses. For elevation lower than 800m, Pb concentrations in mosses and in lichens are similar. Pb concentrations in lichens on background sites are generally comprized between 4 and 6.4 mg/kg (Agnan et al., 2013; Basile et al., 2008; Loppi and Pirintsos, 2003; Veschambre et al., 2008). Concentrations measured in lichens from Iraty forest are thus 2 times higher compared to background sites from literature. This difference cannot be explain but isotopic composition of Pb could allow to identify this origin. In mosses, values observed on similar sites vary from 1.0 to 153 mg/kg (Carballeira et al., 2008; Fernández et al., 2002; Galsomies et al., 1999; González-Miqueo et al., 2010) with backgroud values comprized between 4.51 and 9.19 mg/kg. Pb concentrations of the area are similar to those reported in literature data exhibiting the low contamination in Pb occured during the last year of growth of the mosses.

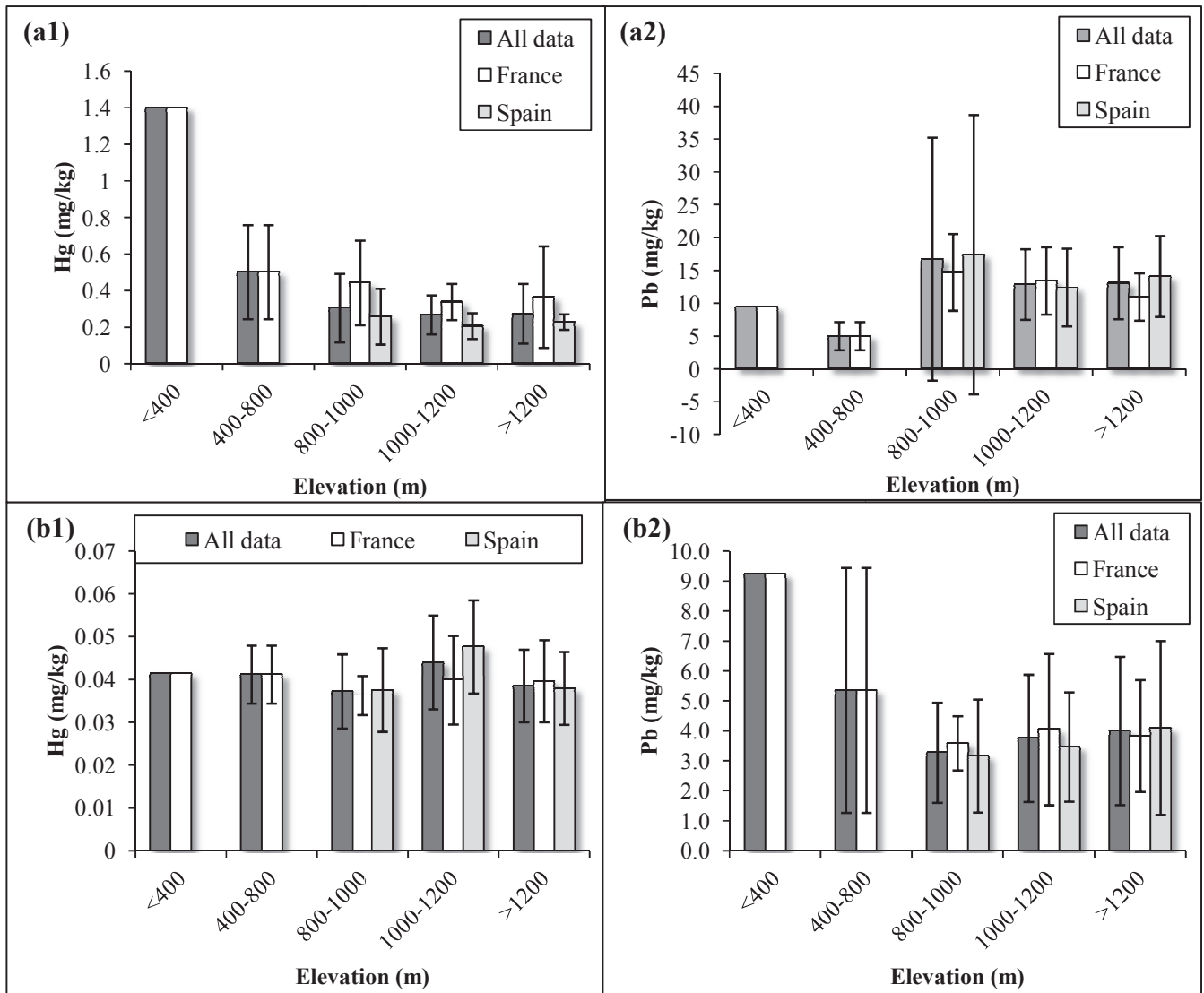


Figure E-2: Hg and Pb concentrations (mean  $\pm$  1SD) in lichens (a1 and a2) and in mosses (b1 and b2) from Iraty forest for each class of elevation and for the French and the Spanish side and the whole area.

Hg concentrations in lichens range from 0.12 mg/kg to 1.4 mg/kg. The highest values are observed for sites localized at lower elevation mainly on the French side (on Spanish side, elevation are higher than 800 m) of the forest area. Mean concentrations for French and Spanish samples are respectively of  $0.38 \pm 0.29$  mg/kg and  $0.24 \pm 0.11$  mg/kg. Hg concentrations are also correlated with elevation (Pearson,  $p < 0.001$ ). Lichens sampled in remotes areas in Patagonia show Hg concentrations ranging from 0.07 to 0.57 mg/kg (Ribeiro Guevara et al., 2004). In Europe, lichens sampled in forested ecosystem from Italy had concentrations ranging from 0.10

to 0.22 mg/kg (Loppi and Pirintsos, 2003). Horvat et al. (2000) also reported Hg concentrations of 0.11 mg/kg in lichens from Slovenia typical of non-contaminated areas. These lichens were then transplanted in several contaminated areas and concentrations measured after 9 month of exposure ranged from 0.13 to 0.92 mg/kg close to a gas treatment plant and could reach 4.43 mg/kg close to the Hg mine of Idrija. The large variations of the concentrations in lichens on sampling sites (0.12 to 1.4 mg/kg) show the possibility of a Hg contamination probably located on the French side of the Iraty forest whose origin has to be identified. The Hg concentrations in mosses are clearly lower compared to lichens and range from 0.02 to 0.07 mg/kg. Contrary to lichens no trend between concentration and elevation appears and concentrations are similar on each side of the border. For forested areas in France, Hg concentrations in mosses are between 0.03 and 0.1 mg/kg (Galsomies et al., 1999). Similar concentrations were also measured in mosses from Northern Spain (Fernández et al., 2002) with background values estimated at 0.016 mg/kg and in Navarra with concentrations of 0.121 mg/kg (González-Miqueo et al., 2010). Mosses exhibit low contamination in Hg on the Iraty area denoting the background aspect of the study area as observed in lichens from forested areas from Pyrenees-Atlantiques (Southwestern France) (Barre et al., in prep, Chapter D).

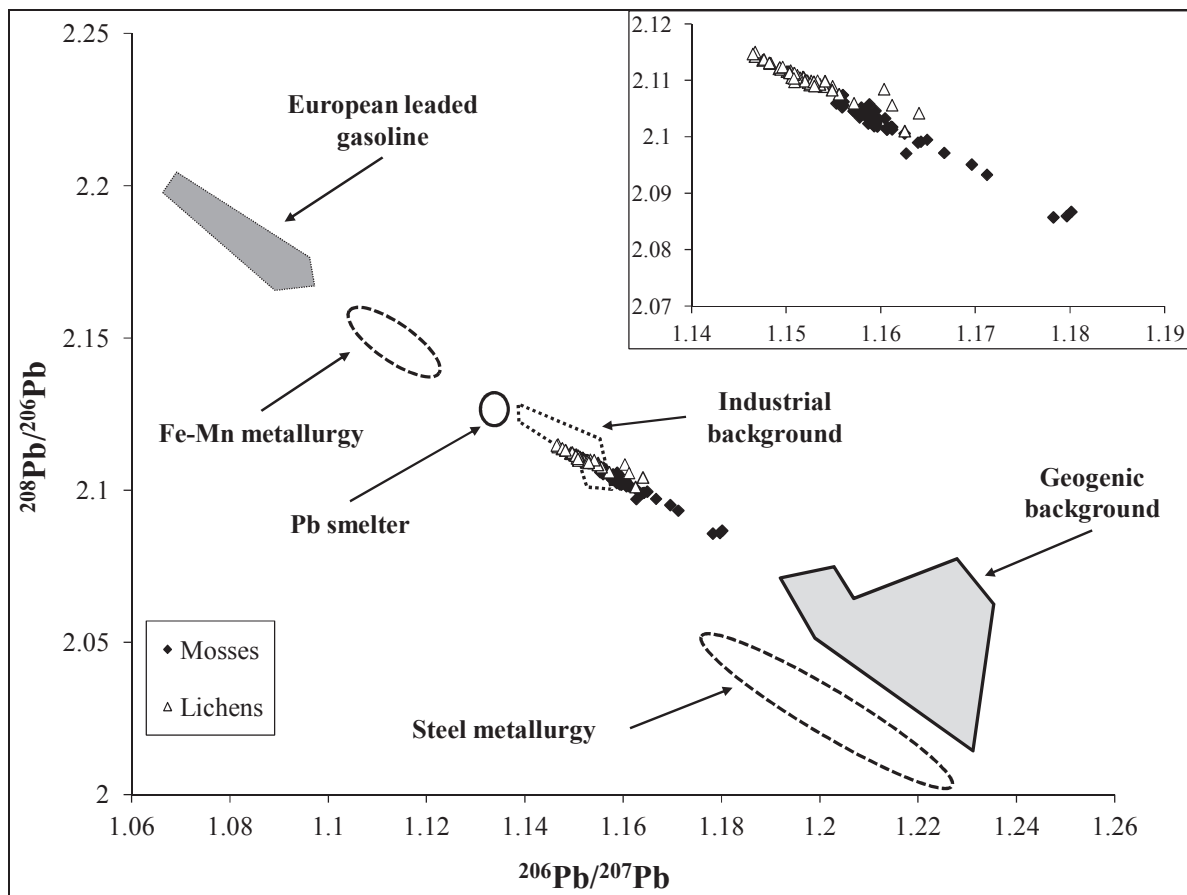
Hg concentrations in soils ranged between 0.05 and 0.24 mg/kg ( $0.12 \pm 0.05$  mg/kg, 1SD) and no correlation with elevation was found (Pearson,  $p = 0.333$ ). These values are similar to concentrations for Chinese soils in pastoral areas (0.20 mg/kg) (Wu et al., 1991) and to soils from North America (Biswas et al., 2008b; St. Louis et al., 2001; Woodruff and Cannon, 2010).

#### **E.5.1.2 Comparison of Pb isotopes composition in lichens and mosses**

The ratio  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  in lichens ranges from 1.147 to 1.164. As for concentrations, there are not correlated to elevation and are similar on each side of the border suggesting the homogeneity of the signature on the whole area. In mosses,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio range from 1.1553 to 1.1801. As for lichens, there is no correlation between Pb isotopic composition and elevation. The comparison between isotopic fingerprint between the two bio-accumulators (cf. Figure E-3) exhibit that mosses have a more radiogenic composition meaning that they have accumulated actual Pb isotopic composition of the atmosphere (Cloquet et al., 2006).

Lichens and mosses are distributed along the same single line suggesting a binary mixing model exhibiting the contribution of a crustal composition (Elbaz-Poulichet et al., 2011, 1984) and the

French industrial lead (Carignan et al., 2005). Mosses on sites 19E, 22E and 25E located on the Spanish side for elevation higher than 1000m (Figure E-1, Annexe 2) have a  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  values about 1.18 suggesting a more crustal signature. These differences can be originated from some soils particles deposited on their surface. On sites 5F, 6E, 9E located in the eastern part of the study area and 23E in the south part (Figure E-1), lichens exhibit less radiogenic composition (respectively 1.163, 1.164, 1.161 and 1.160) and do not fit on the same mixing line of the area. Isotopic signature of lichens is similar to previous study conducted in the area in 2004 in Aspe Valley (Veschambre et al., 2008) and in peat bogs from Pays Basque (Monna et al., 2004) exhibiting no change in Pb isotopic signature integrated by the lichens.



**Figure E-3: Tri-isotopic diagram ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) of lichens and mosses compared with different European sources and geogenic background. (Carignan et al., 2005; Cloquet et al., 2006; Elbaz-Poulichet et al., 2011, 1984; Geagea et al., 2008; Grousset et al., 1994; Millot et al., 2004; Monna et al., 2004, 1997; Weiss et al., 1999)**

### **E.5.1.3 Comparison of Hg isotopic composition**

#### *Lichens:*

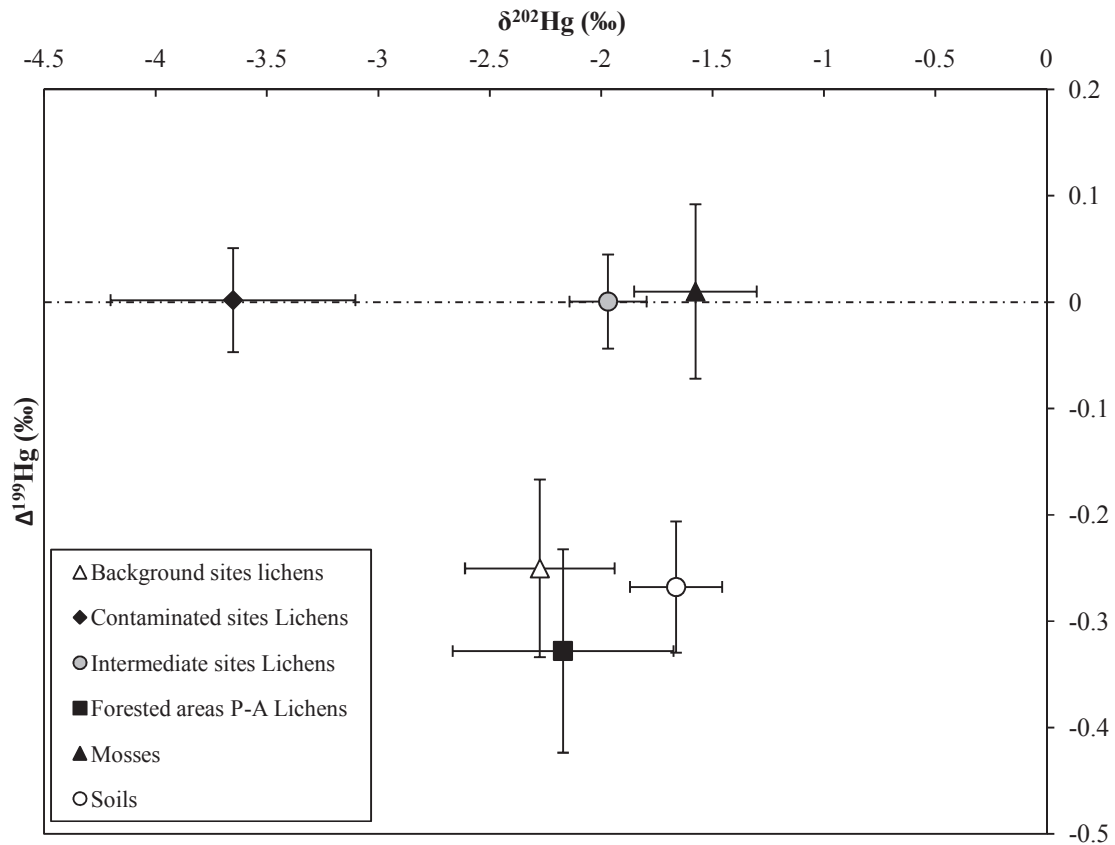
$\delta^{202}\text{Hg}$  values measured in lichens ranged from -1.71 to -4.69‰ and are correlated with elevation (Pearson,  $r = 0.427$ ,  $p=0.001$ ). Low elevation sites (under 800m) are characterized by significant negative  $\delta^{202}\text{Hg}$  values ( $-3.26 \pm 1.01\%$ , 1SD,  $n = 9$ ), while lichens located at higher altitude exhibit less negative  $\delta^{202}\text{Hg}$  values ( $-2.57 \pm 0.69\%$ , 1SD,  $n = 49$ ). The odd isotopes of Hg exhibit anomalies ranging from -0.43 to +0.08‰ for the  $\Delta^{199}\text{Hg}$ . As for  $\delta^{202}\text{Hg}$ ,  $\Delta^{199}\text{Hg}$  are correlated to elevation (Pearson,  $r = -0.293$ ,  $p = 0.025$ ) and can be defined in two pools, MIF close to zero ( $0.00 \pm 0.05\%$ ,  $n = 23$ ) and negative MIF ( $-0.25 \pm 0.08\%$ ,  $n = 35$ ). Site 4F displayed the most negative values of  $\delta^{202}\text{Hg}$  (-4.69‰) with no MIF (-0.03‰) and is located at the lowest elevation. Collection sites can be divided in three groups according their Hg isotopic fingerprint (Figure E-4): background sites with negative MIF and MDF similar to values report for other background sites (Barre et al., n.d.; Blum et al., 2012; Estrade et al., 2010a)( $\Delta^{199}\text{Hg}$  and  $\delta^{202}\text{Hg}$  of  $-0.25 \pm 0.08\%$  and  $-2.24 \pm 0.29\%$ ,  $n = 19$ ), contaminated sites exhibiting very negative MDF ( $\Delta^{199}\text{Hg}$  and  $\delta^{202}\text{Hg}$  of  $0.00 \pm 0.06\%$  and  $-3.64 \pm 0.54\%$ ,  $n = 34$ ) and finally intermediate sites with MDF similar to background sites but with no MIF( $\Delta^{199}\text{Hg}$  and  $\delta^{202}\text{Hg}$  of  $0.00 \pm 0.04\%$  and  $-1.97 \pm 0.17\%$ ,  $n = 5$ ).

#### *Mosses:*

Contrary to lichens,  $\delta^{202}\text{Hg}$  values in mosses are less contrasted and range from -1.96 and -1.02‰ ( $-1.58 \pm 0.28\%$ ,  $n = 37$ ) and  $\Delta^{199}\text{Hg}$  from -0.15 to +0.20‰ ( $0.01 \pm 0.08\%$ ,  $n = 37$ ) (Figure E-4). MDF and MIF are not correlated with elevation (Pearson, respectively  $r = -0.276$  and  $0.151$ ,  $p = 0.155$  and  $0.443$ ). Sites exhibiting the most negative signature in lichens do not display significant differences for mosses with the rest of the data. No correlation between lichens and mosses can be observed.

Values reported for lichens and mosses in this study are in agreement with literature values reported for other lichens and other atmospheric deposition record like foliage or “Spanish moss” (Blum et al., 2012; Carignan et al., 2009a; Demers et al., 2013; Estrade et al., 2010a; Ghosh et al., 2008; Yin et al., 2013a). Very negative values for atmospheric measurement was already observed near a coal-fired power plant in Florida (Sherman et al., 2012). The most negative

values observed in precipitation samples were  $\delta^{202}\text{Hg}$  of  $-4.37 \pm 0.13\text{‰}$  with a positive  $\Delta^{199}\text{Hg}$  of  $0.32 \pm 0.12\text{‰}$  (1SD).



**Figure E-4:  $\Delta^{199}\text{Hg}$  versus  $\delta^{202}\text{Hg}$  for the lichens and mosses sampled in the Iraty forest. Forested areas P-A refers to Hg isotopic composition obtained on Pyrenees-Atlantiques territory (SW France, Chapter D). Values used to construct this plot are mean  $\pm$  1SD.**

Hg isotopic signatures reported for mosses and lichens seem to not display the same information. We can observe large variations of the Hg isotopic composition in lichens but not in mosses suggesting a different Hg origin in these two bioaccumulators.

*Soils:*

Selected soils displayed  $\delta^{202}\text{Hg}$  ranging from  $-2.06$  and  $-0.36\text{‰}$  quite similar to MDF measured in mosses. They exhibit a significant negative MIF ( $\Delta^{199}\text{Hg}$  between  $-0.40$  and  $-0.06\text{‰}$ ) close to values measured in lichens. Moreover, site exhibiting the most negative MDF in lichens (4F, outside Iraty forest,  $\delta^{202}\text{Hg} = -4.69\text{‰}$ ) have a soil with the less negative MDF and MIF

(respectively -0.36‰ and -0.06‰). The soil located on site 4F, in the northeastern part of the study area (Figure E-1) has a  $\delta^{202}\text{Hg}$  value of  $-0.36 \pm 0.15\text{‰}$  similar to values reported for geogenic Hg in crustal source rocks (Smith et al., 2008). Values reported in this study are comparable to values obtained for forest floor of North American forested ecosystem (Biswas et al., 2008a; Demers et al., 2013) but have a slightly more negative MIF. The negative MIF observed in soils in this study is consistent with MIF in lichens suggesting that foliage decomposition is the major input of Hg. Top soils from Metz city considered as background did not display MIF with MDF ranging between -0.94 and -0.73‰ (Estrade et al., 2011). MDF and MIF values reported for soils collected in this study exhibit that soils are probably not impacted by Hg contamination.

## **E.5.2 Discrimination of Pb and Hg isotopic fingerprint in lichens and mosses**

### **E.5.2.1 Pb isotopic fingerprint**

The isotopic signature of Pb measured in lichens and in mosses exhibit a change in the variation of the Pb fingerprint during the time. The plot of  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  vs.  $1/[\text{Pb}]$  for lichens and mosses (Figure E-5) allow to define three possible origin of the signature.  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio in lichens is representative of the industrial background (Carignan et al., 2005; Geagea et al., 2008; Monna et al., 1997) with high Pb concentration and isotopic signature ranging between 1.143 and 1.158. Geogenic influence of soil in mosses is clearly represented with increasing Pb concentration and more radiogenic composition (Millot et al., 2004; Wedepohl, 1995; Weiss et al., 1999). Moreover, Al content in these mosses are particularly high supporting this origin of Pb ( $3744 \pm 1390$  mg/kg). Only few mosses samples are concerned by this crustal influence. The decrease of the Pb concentration in mosses exhibits a stabilization of the isotopic signature to a  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio about 1.158. This value is similar to values measured in mosses from arctic Europe ( $1.157 \pm 0.006$ ) submitted to global European pollution (Haack et al., 2004). Veschambre et al. (2008) also reported that in Aspe valley, a closer area to Iraty forest, atmospheric particles have a more radiogenic signature than total bulk deposition (respectively for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio  $1.152 \pm 0.006$  and  $1.159 \pm 0.009$ ). Reimann et al. (1999) in a comparison study of precipitation and plant bio-monitoring suggest that mosses could reflect precipitation chemistry for several elements like Pb, Cd and Cu. Isotopic composition integrated during the last year of growth of mosses ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$

ratio of  $1.162 \pm 0.006$ ) is representative of the current isotopic signature of Pb in the European atmosphere originated from bulk deposition.

Lichens with a less radiogenic signature ( $1.152 \pm 0.004$  for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio) have a Pb isotopic composition close to atmospheric particles from Aspe valley (Veschambre et al., 2008). Pb isotopic signature measured in particles from Saragossa (Spain) in 2003 exhibit a more radiogenic signature than in Aspe valley ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio  $1.157 \pm 0.005$ , (Teresa de la Cruz et al., 2009)) linked to specific local industrial influence. Isotopic composition of Pb in lichens suggests the influence of three reservoirs: a geogenic background, an atmospheric European background and anthropogenic origin probably “old” leaded gasoline ( $1.084 \pm 0.009$ , (Monna et al., 1997)). As for mosses, less radiogenic composition is observed on four sites (5F, 6E, 9E and 23E) linked with an increase of concentrations suggesting significant geogenic contribution.

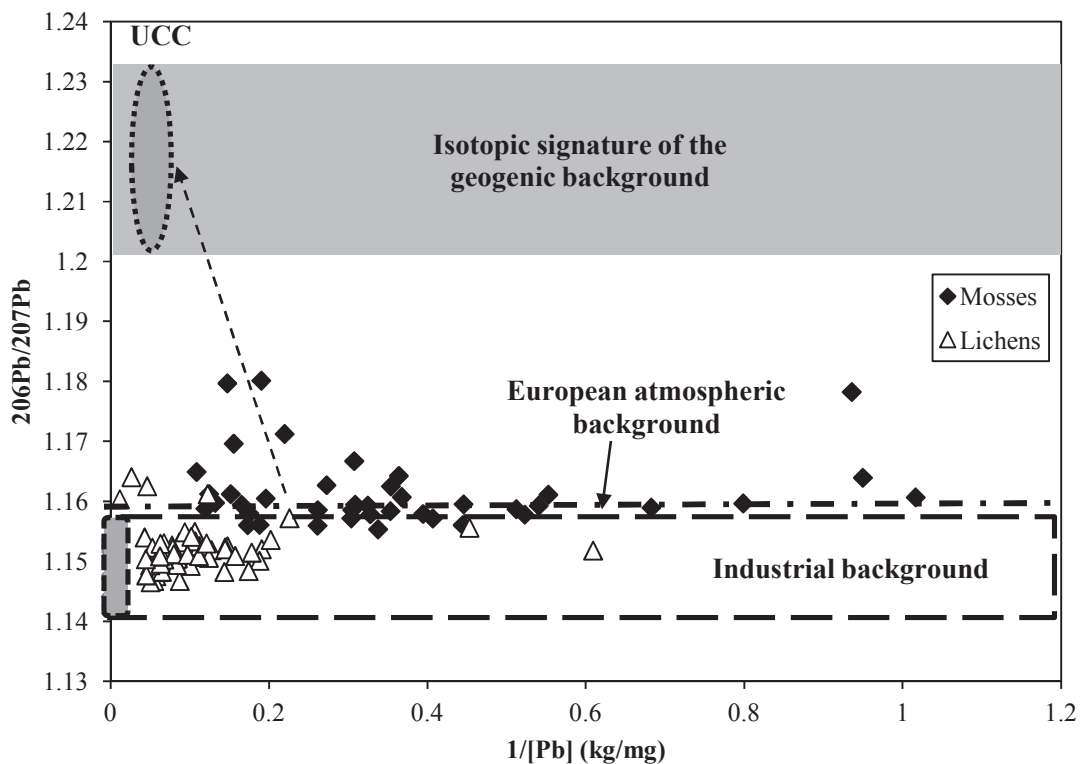


Figure E-5:  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  vs.  $1/[\text{Pb}]$  in kg/mg diagram for lichens and mosses. Upper continental crust (UCC) data issued from Millot et al. (2004), Wedepohl (1995) et Weiss et al. (1999). Industrial data are from Geagea et al. (2008), Monna et al. (1997) and Cloquet et al. (2006).



The Figure E-3 shows that isotopic composition detected in lichens exhibit a mixture between the pool of atmospheric European background and “old” leaded gasoline suggesting the reemission of particles containing “old” Pb derived from road traffic. Sites 6E and 23E fit on the straight line between atmospheric European lead and the upper continental crust and seem to be only influenced by the atmospheric European background of contamination with high Pb concentrations (6E: 38.3 mg/kg and 23E: 87.5 mg/kg) and may be influenced by a local source of Pb contamination.

Observation made with Pb isotopes measured in mosses and lichens suggest several interpretations: 1) recent Pb (<1 yr) in the atmosphere and accumulated in mosses have a composition close to the European industrial lead as suggested by Carignan et al. (2005) representative of the European atmospheric pool, 2) Pb accumulated in lichens is a mixture between recent Pb and “old” leaded gasoline suggesting a longer time of accumulation and that whole lichens samples are not in equilibrium with the surrounding atmosphere.

#### **E.5.2.2 Hg isotopic fingerprint**

Lichens and mosses Hg isotopic fingerprint display clear differences for both MDF and MIF. These differences can have several origins such as Hg fractionation during Hg uptake or differential accumulation of Hg fractions by these two bioaccumulators.

The signature of the different atmospheric species of Hg (GEM, RGM, Hg<sub>p</sub>) can provide information about the type of deposition in bioaccumulators. Natural sources of Hg principally emit GEM while anthropogenic sources can emit all forms of Hg (Gustin and Jaffe, 2010). Because RGM and Hg<sub>p</sub> have a shorter lifetime in the atmosphere compared to GEM (~1 year) they can be rapidly deposited in local ecosystems (Selin, 2009).

#### *Hg fractionation during uptake by plants*

Atmospheric Hg uptake by plant leaves is supposed to generate MDF. Demers et al. (2013) measured Hg isotopic fingerprint in a forested ecosystem in North America. They reported in foliage  $\delta^{202}\text{Hg}$  values ranging between -2.53 and -1.89‰ and in direct atmospheric samples between 0.48 and 0.93‰. They suggested that fractionation of about -2.9‰ occurred during Hg uptake of GEM by foliage. Yin et al. (2013) investigate in the Wanshan mercury mining district

the differences in Hg isotopic signatures in rice plants and compared it to direct atmospheric measurement. They reported a shift of about -1‰ between direct air samples and rice leaves suggesting fractionation during atmospheric Hg uptake.

Demers et al. (2013) also reported different MIF between atmospheric Hg and foliage. They proposed a mechanism of fractionation involving complexation of Hg with sulfur ligands. They suggested that Hg(II) bounded with this ligand will undergoes photoreduction reaction resulting in small negative MIF. Blum et al. (2012) reported the Hg isotopic composition in lichens collected in the vicinity of the Alberta oil sand complex. Based on observation made by Demers et al. (2013), they suggested that complexation of Hg(II) with sulfur-less ligands and photoreduction reaction may involved positive MIF.

Fractionation during Hg uptake seems not to be the process generating the MDF and MIF differences in lichens and mosses. Hg isotopic fingerprint integrated in lichens and displaying different MIF and MDF is not consistent with fractionation during Hg uptake generating only MDF or with complexation processes generating only MIF.

#### *Isotopic composition of Hg fractions*

Isotopic composition of the Hg fractions exhibits difference on MIF. Vapor phase Hg displays generally negative to indistinguishable from zero  $\Delta^{199}\text{Hg}$  values (Gratz et al., 2010; Rolison et al., 2013b; Yin et al., 2013a) with variable  $\delta^{202}\text{Hg}$ . This signature is consistent with  $\Delta^{199}\text{Hg}$  values reported for background lichens ( $-0.25 \pm 0.08\text{‰}$ ). Yin et al. (2013) reported similar Hg isotopic signature between direct air samples and lichens suggesting accumulation of gaseous Hg in lichens. This suggest that Hg integrated by lichens is representative of atmospheric Hg as suggested by Carignan et al. (2009).

Precipitation samples collected over North America exhibit positive MIF (Chen et al., 2012; Gratz et al., 2010; Sherman et al., 2012). Rolison et al. (2013) have measured the species-specific signature of Hg in atmosphere. They reported significant positive  $\Delta^{199}\text{Hg}$  values for  $\text{Hg}_p$  (0.36 to 1.36‰) and intermediate  $\Delta^{199}\text{Hg}$  values for RGM close to zero ( $-0.28$  to  $0.18\text{‰}$ ). MIF values reported in mosses in this study ( $0.01 \pm 0.08\text{‰}$ ) display an intermediate signature between particulate Hg and reactive Hg. Hg isotopic fingerprint in mosses seems to originate from both

gaseous Hg (from -0.41 to -0.03‰) and precipitation (from +0.04 to 0.82‰) . Lichens with intermediate signature display similar MDF and MIF compared to mosses (Table E-2). MIF values in atmospheric deposits suggest that these lichens have accumulated Hg from precipitation as suggested for mosses. Because MIF in wet and dry deposition seems to display significant differences we suggest that Hg isotopic composition allows to discriminate the Hg fraction accumulated by such bioaccumulators.

**Table E-2: Mean and standard deviation for lichens and mosses on  $\delta^{202}\text{Hg}$  and  $\Delta^{199}\text{Hg}$  in ‰**

	$\delta^{202}\text{Hg}$	SD	$\Delta^{199}\text{Hg}$ ‰	SD
<b>Lichens</b>				
<i>Contaminated sites</i>	-3.65	0.55	0.00	0.05
<i>Intermediate sites</i>	-1.97	0.17	0.00	0.04
<i>Background sites</i>	-2.28	0.34	-0.25	0.08
<b>Mosses</b>				
	-1.58	0.28	0.01	0.08

*Natural processes of fractionation:*

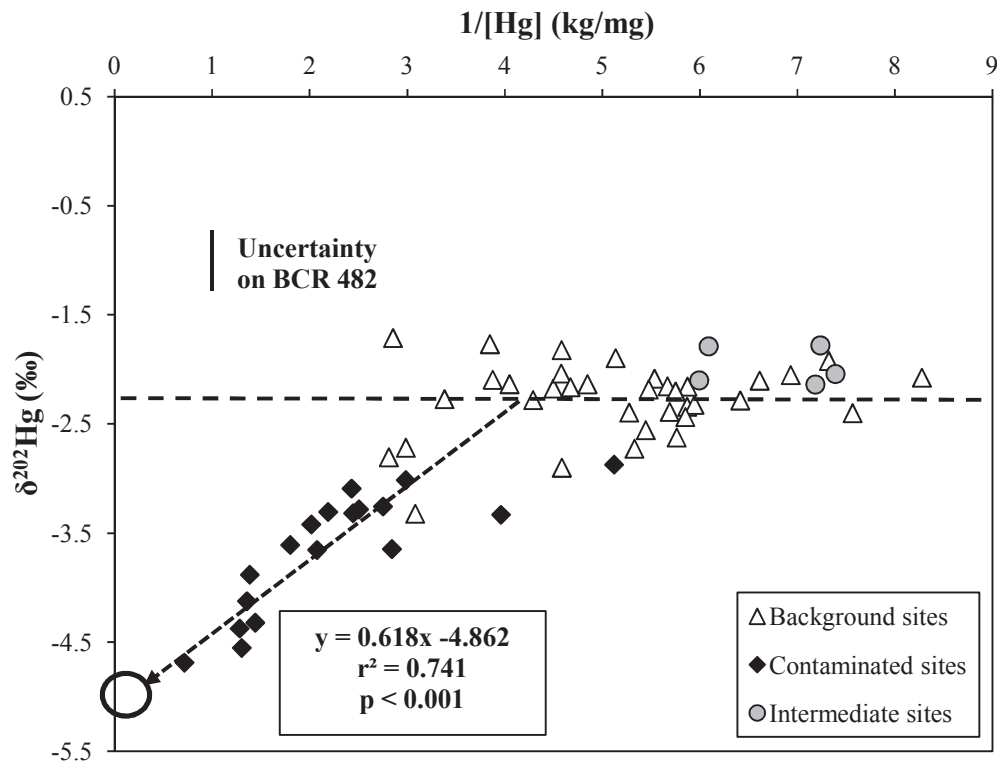
Natural processes inducing the observed isotopic fingerprint in the so-called “contaminated lichens” with negative fractionation ( $\Delta^{202}_{\text{sol-lichens}}$  about 2.5‰) together with positive MIF are scarce. A process that can display such negative values of MDF has been identified to be the kinetic evaporation of  $\text{Hg}^0$  (Estrade et al., 2009). This fractionation also produces MIF induced by both MIE and NVE. Equilibrium experiments exhibited a difference of 0.9‰ between product and reactant producing a positive anomaly induced by NFS (ca.  $2.0 \pm 0.6$ ) not consistent with  $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  ratios of 1 for lichens and mosses. Other reaction producing both negative MDF and positive MIF is reduction of Hg(II) under natural sunlight and with specific organic ligand producing a negative MIF (Zheng and Hintelmann, 2010a). Evasion of Hg from the litter was suggested by Rolison et al. (2013) as a source of fractionation generating gaseous Hg with the same MIF but with a positive shift of  $\delta^{202}\text{Hg}$  compared to ambient gaseous Hg. Biologically mediated reduction produce  $\text{Hg}^0$  with a lighter signature but without significant MIF (Kritee et al., 2009, 2008, 2007).

The specific anomalous (“contaminated”) fractionation observed in this study seems not to originate from these natural processes that homogeneously impacting the whole investigated area. Mosses representative of the last year of growth did not display any potential “contamination” suggesting that signature obtained in lichens is a local and past phenomenon. Principal component analysis (PCA) and multiple linear regression models with backward elimination were performed to compare  $\delta^{202}\text{Hg}$  signature with climatologic and geographic parameters such as elevation, longitude, latitude, temperature, slope, exposure and solar radiation. No correlation was found except with elevation ( $r = 0.498$ ) as it was mentioned before with both Hg concentration and MDF.  $\delta^{202}\text{Hg}$  signature in lichens is not related to other specific land use or geoclimatic parameters suggesting thus a local anthropogenic source of contamination. The potential anthropogenic origin of such Hg fraction is discussed in the following section.

#### **E.5.2.3 Origin of Hg contamination in lichens**

As seen above (see section E.5.1.3, Table E-2), Hg isotopic fingerprint in lichens allow to discriminate three groups according to their MDF and MIF. In this part, we will focus on the contaminated sites to discriminate the possible contamination sources.

Plot of  $\delta^{202}\text{Hg}$  vs.  $1/[\text{Hg}]$  in Figure E-6 show a correlation between MDF and Hg concentrations typical of a binary mixing model involving a contamination source and the atmospheric background. The Hg-rich end-member displays a  $\delta^{202}\text{Hg}$  of around  $-4.86 \pm 0.21\text{‰}$  ( $p < 0.001$ ). This is the first time that observation of such a negative  $\delta^{202}\text{Hg}$  value is reported for a potential contamination end-member. The potential source involved in this fractionation is difficult to assess and may involve several inputs and processes.



**Figure E-6:**  $\delta^{202}\text{Hg}$  vs.  $1/[\text{Hg}]$  for lichens from Iraty Forest. Areas were defined according to their MIF and MDF. Background sites have MDF higher than  $-3\text{‰}$  and MIF lower than  $-0.1\text{‰}$ . Contaminated sites have MDF lower than  $-3\text{‰}$  and MIF higher than  $-0.1\text{‰}$ . Finally intermediate sites have MDF higher than  $-3\text{‰}$  and MIF higher than  $-0.1\text{‰}$ . The trend suggest a contamination end-member of about  $-4.86 \pm 0.21\text{‰}$  ( $p < 0.001$ ) for  $1/[\text{Hg}] = 0$ .

#### E.5.2.3.1 Metallic and mineral sources

Additionally to Hg and Pb, 12 elements were investigated in lichens (Cu, Cd, Ni, Cr, V, Ag, U, Mn, Sr, Rb, Ce and Ti) to determine if other mineral elements may exhibit trends similar to Hg (Table E-3). Analysis of variance between French and Spanish side exhibit that Cu, Ag and Rb are not homogenous (ANOVA). Spanish and French lichens exhibit the same hierarchical distribution of elements. Such distribution is similar to the Aspe valley and Aragon valley, west of the Iraty forest (Veschambre et al., 2008), and other background sites (Agnan et al., 2013; Bargagli et al., 2002; Rizzio and Bergamaschi, 2001). Concentrations in Mn are particularly high on the area and similar to mosses. Enrichment factor were calculated according to Rb and the upper continental crust as reference (Wedepohl, 1995) (Table E-3).

**Table E-3: Concentrations (mg/kg) and enrichment factors (EF) for measured elements on the Spanish and the French side of the Iraty forest.**

	Concentrations in mg/kg		EF Rb	
	Spain	France	Spain	France
<b>Pb</b>	15.4 ± 15.5	11.1 ± 5.5	21.1 ± 9.9	11.4 ± 13.9
<b>Cu</b>	10.7 ± 5.0	7.4 ± 2.2	7.1 ± 3.4	3.7 ± 1.4
<b>Cd</b>	0.3 ± 0.2	0.3 ± 0.2	31.0 ± 32.8	21.8 ± 17.5
<b>Ni</b>	2.8 ± 1.2	3.1 ± 1.0	1.5 ± 0.9	1.2 ± 0.5
<b>Cr</b>	4.0 ± 3.5	3.2 ± 1.6	1.3 ± 1.5	0.6 ± 0.3
<b>V</b>	4.0 ± 1.7	3.7 ± 1.7	0.8 ± 0.5	0.5 ± 0.2
<b>Ag</b>	0.05 ± 0.03	0.03 ± 0.01	9.6 ± 9.6	4.3 ± 1.7
<b>U</b>	0.1 ± 0.03	0.1 ± 0.02	0.3 ± 0.2	0.2 ± 0.1
<b>Mn</b>	206 ± 114	208 ± 68	3.7 ± 2.2	2.9 ± 1.2
<b>Sr</b>	16.2 ± 6.3	20.3 ± 6.4	0.5 ± 0.1	0.4 ± 0.1
<b>Ce</b>	2.1 ± 0.9	2.1 ± 1.2	0.3 ± 0.2	0.2 ± 0.1
<b>Ti</b>	24.7 ± 8.0	30.9 ± 16.1	3.2 ± 2.6	3.5 ± 1.7
<b>Rb</b>	12.8 ± 5.3	16.7 ± 5.1		-

Most of the elements exhibit EF lower than 10 highlighting mainly a background crustal origin (Mn, Sr, Ce, U, Cu, Ni, Cr, Ag and Ti). Enrichment factor of Mn clearly shows that unlike the high concentration detected in lichens, the origin of Mn is probably geogenic suggesting an enrichment of Mn in the area. Indeed, the surface geologic substrate of the Iraty area is principally composed of limestone and schist characterized by high Mn concentrations (respectively 700 and 850 mg/kg) (Reimann and de Caritat, 1998). On the contrary Pb and Cd exhibit an anthropogenic origin with EF higher than 10. Moreover, lichens from the Spanish side have higher EF for Pb than French side (respectively  $21.1 \pm 9.9$  and  $11.4 \pm 13.9$ ). Comparison of  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  with EF does not exhibit any relation highlighting that similar origin of the metallic contamination in the area. Cd displays EF similar on each side of the border (ANOVA,  $p=0.248$ ) and is not correlated to the elevation implying a common background atmospheric origin. In 2004 in Aspe valley, enrichment factor of Cd were higher ( $49 \pm 41$ , (Veschambre et al., 2008)). The decreasing trend observed may also be linked to the decreasing emission of Cd in atmosphere in France (CITEPA/format SECTEN, 2013). Globally, metallic concentrations in

lichens display that Iraty forest can be considered as a background “remote” site only impacted by regional atmospheric deposition for Pb and Cd. There is no evidence of a significant metallic contamination suggesting that the specific Hg contamination in the area is not of mineral or metallic origin.

#### *E.5.2.3.2 Industrial combustion sources*

In the Iraty area, isotopic fingerprint of Hg in lichens is homogeneous from the west to the east implying a common contamination source. Larrau village located west and downhill the forest has hosted a waste incinerator which has been closed in 2006. Waste incineration count for 11% of total Hg emission in France in 2011 (CITEPA/format SECTEN, 2013). Another potential and past source of contamination was located in the west and downhill of the investigated area. It consists in coal production from wood, which was closed in the 1990’s.

Estrade (2010) measured the isotopic signature of Hg in fumes from a waste incinerator of Metz city (Northeastern France) and reported that total Hg in fumes had a  $\delta^{202}\text{Hg}$  of  $-0.34 \pm 0.35\text{‰}$  and  $\Delta^{199}\text{Hg}$  of  $0.06 \pm 0.06\text{‰}$ . Species-specific isotopic composition exhibits that reactive Hg is heavier than gaseous mercury (respectively for  $\delta^{202}\text{Hg}$   $0.11 \pm 0.18\text{‰}$  and  $-1.41 \pm 1.13\text{‰}$ ). The signature of the starting material is closed to fingerprint reported in fumes ( $\delta^{202}\text{Hg} = -0.58 \pm 0.17\text{‰}$ ). In the vicinity of this emitter, Hg(II) is supposed to be deposited faster than gaseous Hg implying more positive  $\delta^{202}\text{Hg}$  signature. MDF values observed in this study are thus not relevant with the MDF reported in the present work.

Isotopic fractionation during combustion processes were demonstrated to be significant (Sun et al., 2013). In coal-fired power plants, Sun et al. (2013) measured the Hg isotopic fractionation in fly ash and bottom ash in six utility boilers. They reported that fly ashes have  $\delta^{202}\text{Hg}$  ranging from  $-1.91 \pm 0.14\text{‰}$  to  $-0.85 \pm 0.14\text{‰}$  and were enriched in lighter isotopes compared to feed coals having heavier isotopic composition (between  $-0.67 \pm 0.14\text{‰}$  and  $-0.18 \pm 0.14\text{‰}$ ). Bottom ash presented lighter isotopic signature compared to feed coals ranging between  $-1.96 \pm 0.14\text{‰}$  and  $-1.61 \pm 0.14\text{‰}$ . Biswas et al. (2008) have measured the isotopic signature of coal deposits after combustion of coal samples from different location in the world and organic soils from North America. They reported a  $\delta^{202}\text{Hg}$  variation ranging between  $-2.98 \pm 0.13$  and  $-0.11$

$\pm 0.04\text{‰}$  and  $\Delta^{199}\text{Hg}$  from  $-0.66 \pm 0.06$  and  $+0.38 \pm 0.00\text{‰}$ . The soils exhibited  $\delta^{202}\text{Hg}$  values ranging from  $-1.87 \pm 0.12$  and  $-0.96 \pm 0.04\text{‰}$  and  $\Delta^{199}\text{Hg}$  from  $-0.38 \pm 0.04$  and  $0.09 \pm 0.05\text{‰}$ . Sherman et al. (2012) measured Hg isotopes in precipitation close to a coal fired power plant. They demonstrated that Hg isotopic signatures measured in precipitation were lighter and different from feed coal probably related to a removal of Hg from flue gas and transformations of Hg during its transport in clouds.

No sites have exhibited a similar lighter isotopic fingerprint suggesting another source of contamination in the area. Results obtained suggest a punctual and a past source of contamination is clearly not in agreement with a local industrial source from waste incineration or coal production.

#### *E.5.2.3.3 Biomass burning sources*

Pastoral fires allow the control of bushes and other weeds that invade the summer pasture on steep slopes. They are made by the farmer during winter and early spring and concerned small areas generally of about ten hectares. These fires must be controlled and required certain conditions of wind and humidity without which it can spread to the surrounding forests. Pastoral fires are generally too small to generate a homogeneous signature. In 2008, French ministry of agriculture and fisheries presented a report on forest fire in southwestern France (Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, 2008) exhibiting a decrease of pastoral fire over the period 1997-2006 in the Pyrenees. For the year 2002, they reported the biggest events of slash and burn registered over the period with more than 3500 ha of over the whole area especially during January and February. Assuming that bush burning can be a source of Hg contamination in the Iraty forest, we discuss here if the potential processes of contamination and isotopic fractionation are relevant with our observations.

Forest fires are recognized to release Hg from forest floor in gaseous and particulate form (Caldwell et al., 2000; Dicosty et al., 2006; Engle et al., 2006). Woodruff et al. (2010) examined different burned and unburned forest floors and reported that Hg concentrations in burned soils are lowest than unburned soils. They also reported that Hg re-emission from the burned soils is lower than unburned soils corroborating the diminution of Hg concentrations in soils. Engle et al.



(2006) studied the Hg distribution in two forest ecosystems. They reported the same observation than Woodruff et al. (2010) of less concentrated soils after a wild fire. They also collected foliage and reported that Hg concentrations in foliage are not so different after a fire. Michelazzo et al. (2010) observed that after forest fire in Amazonian forest Hg concentrations in the upper layer of soils are not statistically different from concentrations before burning for different depth. They suggest that Hg emissions from soils during a forest fire are dependent of the severity (temperature, heating duration), Hg speciation and bonding type suggesting that the main part of mercury emitted comes from the litter and the organic layer of the forest floor. They also estimated the fraction of mercury released in the atmosphere during the combustion. They reported for a complete combustion of organic matter that 83% of Hg contained in the forest floor is released to the atmosphere. Friedli et al. (2003) in laboratory experiment have reported a release of Hg between 98.3 and 99.8% during biomass burning with emission of Hg(0) as predominant form and Hg<sub>P</sub> (about 1%) in fumes. Post burn collection of throughfall in a Boreal forest have shown that deposition of Hg after a forest fire is significantly increased for conifer throughfall ( $> \times 4$ ) and open precipitation ( $\times 2.5$ ) (Witt et al., 2009), contrary to deciduous throughfall remaining stable. Authors suggest that the density of canopy is a limitant factor to the redeposition of Hg. These results also suggest a strong redeposition of Hg in the vicinity of the forest fire potentially increasing loadings in the surrounding ecosystem. In the area investigation in the present study, the forest fire are ignited between November and April, period where deciduous trees have lost their foliage implying thus higher deposition rate than reported for the Boreal forest.

Geographical distribution of the isotopic composition tends to confirm this assumption on the French side of the border (no data available for Spain). In Figure E-7 are reported the isotopic composition of each sampling site and compared with the wooden areas burned annually and during the extreme event of 2002. The sampling area on the French side is especially concerned by pastoral fire. The whole area is regularly submitted to slash and burn events. The contaminated sites correspond to burned area in 2002 and to area submitted to regular pastoral fire suggesting that a significant contribution of fire to the isotopic signature of Hg in lichens is possible.

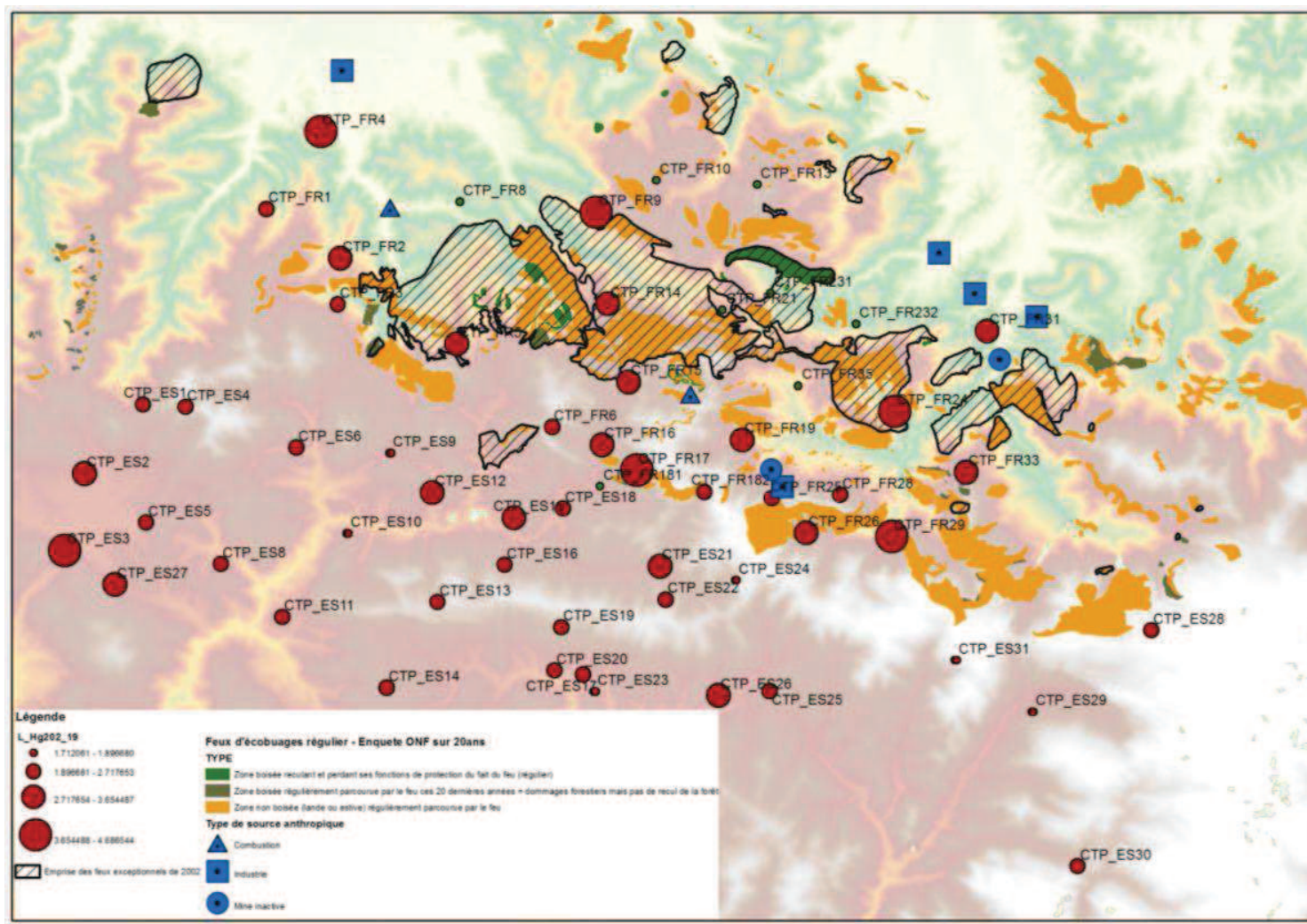


Figure E-7: Map of the sampling area on Iraty forest. Red dots represent the isotopic composition of the lichens samples. Orange area correspond to pastoral areas regularly subjected to slash and burn, striped area to forest fire occurred in 2002. Blue triangle, square and circle correspond respectively to anthropogenic combustion source, industries and mines. Isotopic signature and areas of forest burned seem to explain the contamination in Hg over the area.

During biomass burning both particulate Hg in fly ash and Hg(0) are released to the atmosphere. The forest floor of the investigated area exhibits a mean homogeneous isotopic composition with  $\delta^{202}\text{Hg}$  of  $-1.66 \pm 0.21\text{‰}$  (1SD) and  $\Delta^{199}\text{Hg}$  of  $-0.27 \pm 0.06$  and may emit Hg(0) during pastoral fire with similar MDF and MIF (Biswas et al., 2008a). Reactive and particulate Hg associated with fly ash may display a lighter isotopic composition (Sun et al., 2013). As suggested by the y-intercept obtained for  $\delta^{202}\text{Hg}$  versus  $1/[\text{Hg}]$  plot (Figure E-6), local fly ashes inputs into the surrounding forest ecosystem could explain MDF negative values, characterized by a end-member close to  $-4.86\text{‰}$ . In mountain ecosystems, when valley and mountain breezes occur during the daily cycle, they are responsible of the dispersion of the pollutants (Ezcurra et al., 2013). These conditions must be prevailing when pastoral fires are allowed by local authorities. Ashes can be thus transported from the valleys to the summits and deposited during their transport.

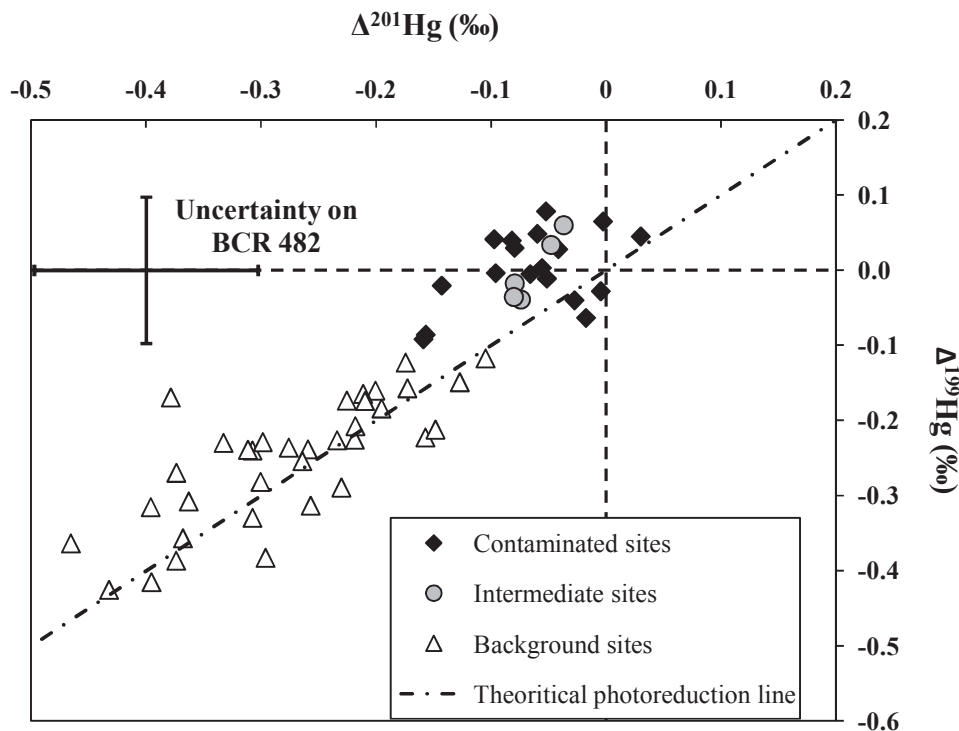


Figure E-8:  $\Delta^{199}\text{Hg}$  versus  $\Delta^{201}\text{Hg}$  (‰) in lichens from Iraty forest for contaminated, intermediate and background sites. Anomalies measured in lichens fit with the “theoretical photoreduction line”, a 1:1 line defined for the photoreduction of IHg (Bergquist and Blum, 2007).

However, MIF during combustion processes seems to be not significant (Sun et al., 2013) and close to zero values observed in contaminated lichens are not consistent with this observation. Sherman et al. (2012) have suggested in-cloud photoreduction during transport of reactive Hg in precipitation after their emission from a coal-fired power plant.  $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$  ratios observed in lichens ( are close to 1 ( $1.02 \pm 0.04$ ) suggesting photoreduction processes induced by MIE. In our case, it remains difficult to assume that during the transport of  $\text{Hg}_p$  (fly ashes), photoreduction processes occurs on particles to produce MIF close to zero before deposition. It is probable that other processes involved such as RGM and  $\text{Hg}_p$  scavenging and condensation may involve unidentified MIF pathways.

Signature in lichens could be identified as originating from pastoral fire occurring regularly on the investigated forested area. The year 2002 exhibited the widest area of forest that was burned on the French side and areas concerned fit particularly well with the distribution of the specific “contamination” isotopic fingerprint identified in this study.

## **E.6 Acknowledgments**

This project was funded by the Communauté de Travail des Pyrénées (CTP). The authors would like to thanks all the contributors of this work for their participation during the sampling campaign, especially Agustin Ezcurra, Jean Martin, Julen Bustamente, Sheila Izquieta, Azibar Rodriguez and Régine Maury-Brachet for her assistance during total Hg analyses. Julien Barre is grateful for a CNRS/UPPA doctoral fellowship.



# Chapitre F



*Comparaison de la signature isotopique du mercure dans les sédiments et lichens de la région des mines d'Almadén au réservoir de La Serena (Espagne)*



**Chapitre F**      **« Comparaison de la signature isotopique du mercure dans les sédiments et lichens de la région des mines d'Almadén au réservoir de La Serena (Espagne) »**

**“Comparison of mercury isotope signatures in sediments and lichens from the Almadén district mines to La Serena Reservoir (Spain)”**

*María Jiménez-Moreno<sup>a,b</sup>, Julien P.G. Barre<sup>a</sup>, Vincent Perrot<sup>a</sup>, Sylvain Berail<sup>a</sup>, Rosa C. Rodríguez Martín-Doimeadios<sup>b</sup> and David Amouroux<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement, IPREM, CNRS-UPPA-UMR-5254, Hélioparc, 2 Avenue du Président Pierre Angot, F-64053 Pau, France

<sup>b</sup> Department of Analytical Chemistry and Food Technology, Faculty of Environmental Sciences and Biochemistry, University of Castilla-La Mancha, Avenida Carlos III s/n, E-45071 Toledo, Spain

**(En préparation)**

**Cette publication a fait l'objet d'un travail égal de la part du premier et second auteur**



## **F.1 Résumé**

Les variations de la composition isotopique du mercure (Hg) résultant des processus de fractionnement naturels peuvent être utilisées afin de tracer les sources de contamination et de déterminer le devenir du Hg dans l'environnement. Dans cette étude, nous investiguons et comparons les compositions isotopiques en Hg dans les sédiments et les lichens de la région minière d'Almadén (Espagne), significativement impactée par les anciennes activités minières de la zone. Des sédiments le long des rivières Valdeazogues, l'Esteras et Zùjar et dans le réservoir de La Serena ont été étudiés. Un MDF variable avec des valeurs de  $\delta^{202}\text{Hg}$  comprises entre  $-1.86 \pm 0.21\text{‰}$  et  $0.01 \pm 0.15\text{‰}$  ont été reportées. En revanche, aucun MIF statistiquement significatif n'a été observé dans les sédiments de cette étude. Une tendance de dilution de la signature isotopique du Hg en fonction de la distance à la mine a été observée dans les sédiments du système rivière Valdeazogues-réservoir de La Serena, alors que les sédiments des rivières Esteras et Zùjar, non-affectés par des apports directs des activités minières, semblent affectés par une source différente de Hg.

La composition isotopique du Hg dans des échantillons de lichens a été fortement associée à la distance de la mine. Les sites situés à proximité des mines d'Almadén ont montré un enrichissement en isotopes lourds ( $\delta^{202}\text{Hg}$  de  $-0.65$  à  $-0.40\text{‰}$ ) tandis que les lichens collectés près du réservoir de La Serena avaient une composition isotopique la plus légère ( $\delta^{202}\text{Hg}$  de  $-1.95 \pm 0.15\text{‰}$ ). Concernant le MIF, les valeurs de  $\Delta^{201}\text{Hg}$  pour les lichens ont variées de  $-0.04$  à  $0.21\text{‰}$  ( $2\text{SD} = 0.06\text{‰}$ ). Les valeurs de MDF et de MIF sont en accord avec les valeurs précédemment reportées pour des lichens à proximité d'autre type de source de contamination et pour des sites de fond.

Une diminution du MDF en fonction des concentrations en Hg a été observé pour les sédiments et les lichens suggérant une dilution de la signature du Hg de la mine vers un bruit de fond atmosphérique ou géogénique.

## **F.2 Abstract**

Variations in mercury (Hg) isotope signatures resulting from natural fractionation processes can be used to track Hg contamination sources and to determine fates of Hg in the environment. In this study, we explore and compare Hg isotope compositions in sediments and lichens of Almadén mining district (Spain), significantly impacted by past Hg mining activities in the area. Sediments alongside the Valdeazogues River, the Esteras and Zújar rivers, and in La Serena Reservoir were investigated. A large range of mass dependent isotope fractionation (MDF) with  $\delta^{202}\text{Hg}$  values ranging between  $-1.86 \pm 0.21\text{‰}$  and  $0.01 \pm 0.15\text{‰}$  was reported. In contrast, no statistically significant mass independent fractionation (MIF) was observed in sediments from this study.

A dilution trend in Hg isotope signature versus the distance to the mine was found in sediments from the Valdeazogues River-La Serena Reservoir system, whereas sediments from Esteras and Zújar Rivers, unaffected by direct inputs of Hg mining activities, seem to be affected by a different source of Hg pollution.

Hg isotope compositions in lichen samples were also strongly associated to the distance to the mine. Sites located in the vicinity of Almadén mines exhibited heavier signatures ( $\delta^{202}\text{Hg}$  from -0.65 to  $-0.40\text{‰}$ ) whereas lichens collected near La Serena Reservoir displayed the lightest isotopic fingerprint ( $\delta^{202}\text{Hg}$  of  $-1.95 \pm 0.15\text{‰}$ ). With respect to MIF,  $\Delta^{201}\text{Hg}$  values for lichens ranged between  $-0.04$  to  $-0.21\text{‰}$  ( $2\text{SD}=0.06\text{‰}$ ). Both MDF and MIF values are in agreement with values previously reported for lichens from other sites close to contamination sources and for background sites.

A decrease of MDF with Hg concentration was observed for both sediment and lichens suggesting a dilution of the Hg fingerprint of the mine to atmospheric or geogenic background.

### **F.3 Introduction**

The Almadén mining district, located on the southwest of the province of Ciudad Real (Spain), comprises not only the huge Almadén mine, the World's largest mercury (Hg) mine, but also a number of smaller deposits exploited to a different extent over time. Apart from the Almadén mine, this mining district includes El Entredicho mine, an open pit which belong to a same geological model than Almadén one and, on the other side, Las Cuevas, Nueva Concepción, Vieja Concepción and Nuevo Entredicho mines which correspond to a different type of mineralization (Higuera et al., 2011). The exploitation of the cinnabar deposits from this site dates back to very remote times (more than 2000 years) so there are no other regions worldwide influenced by this toxic element for such a long time. Its production of Hg was estimated in about 285,000 metric tons of metal, representing about a third of the total Hg used-up throughout history. Therefore, despite the closure of Almadén mine in May 2002 and the definitive shutdown of mining when the retorting of stockpiled ore ceased in February 2004, past mining activities in this area resulted in Hg contamination to the local environmental and the adjacent ecosystems.

Previous investigations in this mining district have focused on the assessment of Hg contamination in the Almadén ecosystem (Berzas Nevado et al., 2012, 2009, 2003; Gray et al., 2004; Higuera et al., 2006, 2003; Millan et al., 2006; Molina et al., 2006; Rodríguez Martín-Doimeadios et al., 2000; Sierra et al., 2009). However, Hg isotope composition in environmental samples from this region has been scarcely investigated so far and only a recent study of Gray et al. (2013) has been devoted until now to the study of Hg isotope signatures in samples from Almadén area. Particularly, in this previous research Hg isotope fractionation has been evaluated in ore and mine wastes generated during ore retorting in the Almadén mining district, but there is still a lack of information about variations in Hg isotope compositions due to natural fractionation processes in this mine site.

Stable isotopes of Hg are particularly efficient to trace sources and processes of the Hg cycle in the environment. Hg has seven stable isotopes ( $^{196}\text{Hg}$ ,  $^{198}\text{Hg}$ ,  $^{199}\text{Hg}$ ,  $^{200}\text{Hg}$ ,  $^{201}\text{Hg}$ ,  $^{202}\text{Hg}$  and  $^{204}\text{Hg}$ ) and can undergo mass-dependent fractionation (MDF) and mass-independent fractionation (MIF) (Bergquist and Blum, 2007). In the environment, Hg can be fractionated during natural (Kritee et al., 2009, 2008; Rodríguez-González et al., 2009; Yang and Sturgeon, 2009; Zheng and Hintelmann, 2009) or industrial processes (Blum et al., 2012; Estrade et al., 2010a; Gehrke et al.,

2011; Stetson et al., 2009). MIF on odd isotopes is mainly originated from magnetic isotope effect (MIE) during photoreduction processes (Bergquist and Blum, 2007; Zheng and Hintelmann, 2009) but can also be originated from nuclear field shift effect (NVE) from volatilization of liquid Hg (Estrade et al., 2009; Ghosh et al., 2013; Schauble, 2007). Both MIF and MDF can be used to constrain the contamination sources and the processes undergone by Hg in the environment.

Lichens and sediments are used as proxies to trace Hg contamination sources using Hg stable isotopes (Barre et al., n.d.; Carignan et al., 2009a; Estrade et al., 2010a; Foucher et al., 2013; Gehrke et al., 2011; Jackson and Muir, 2012). Lichens are considered to be representatives of the atmospheric signature of Hg (Carignan et al., 2009b; Estrade et al., 2010a) and recent studies tend to confirm this fact (Yin et al., 2013a). They were used to trace anthropogenic impact on the Hg signature in urbanized environment or in the vicinity of industrial emissions (Barre et al., n.d.; Blum et al., 2012; Estrade et al., 2010a). Sediments were demonstrated previously to be useful in contaminated environment to trace anthropogenic contribution of Hg in mining areas (Feng et al., 2010; Foucher et al., 2013; Foucher & Hintelmann, 2009; Gehrke et al., 2011; (Liu et al., 2011; Yin et al., 2013b) and to distinguish natural contribution of Hg (Foucher and Hintelmann, 2006; Gehrke et al., 2009; Smith et al., 2008). The combination of this information will enable to constrain the biogeochemical cycle of the Hg in a contaminated area. As a result, the aim of this study was to explore the variations in Hg isotope compositions in sediments and lichens from an area directly impacted by Almadén mining activities including the Valdeazogues River-La Serena Reservoir system, whose Hg speciation and partitioning were previously investigated elsewhere (Berzas Nevado et al., 2009). The magnitude of variations found in Hg isotopic ratios versus distance from the source and in relation with Hg concentrations will provide valuable information in order to trace Hg contamination sources in this environment.

## F.4 Material and methods

### F.4.1 Study area and sampling on the Almadén district

The study area encompasses a section of the Almadén mining district from the surroundings of the major Hg mines (Almadén, El Entredicho and Las Cuevas mines) to La Serena Reservoir, the largest reservoir in Spain and the third largest in Europe. Sampling locations of both sediments and lichens are presented in Figure F-1.

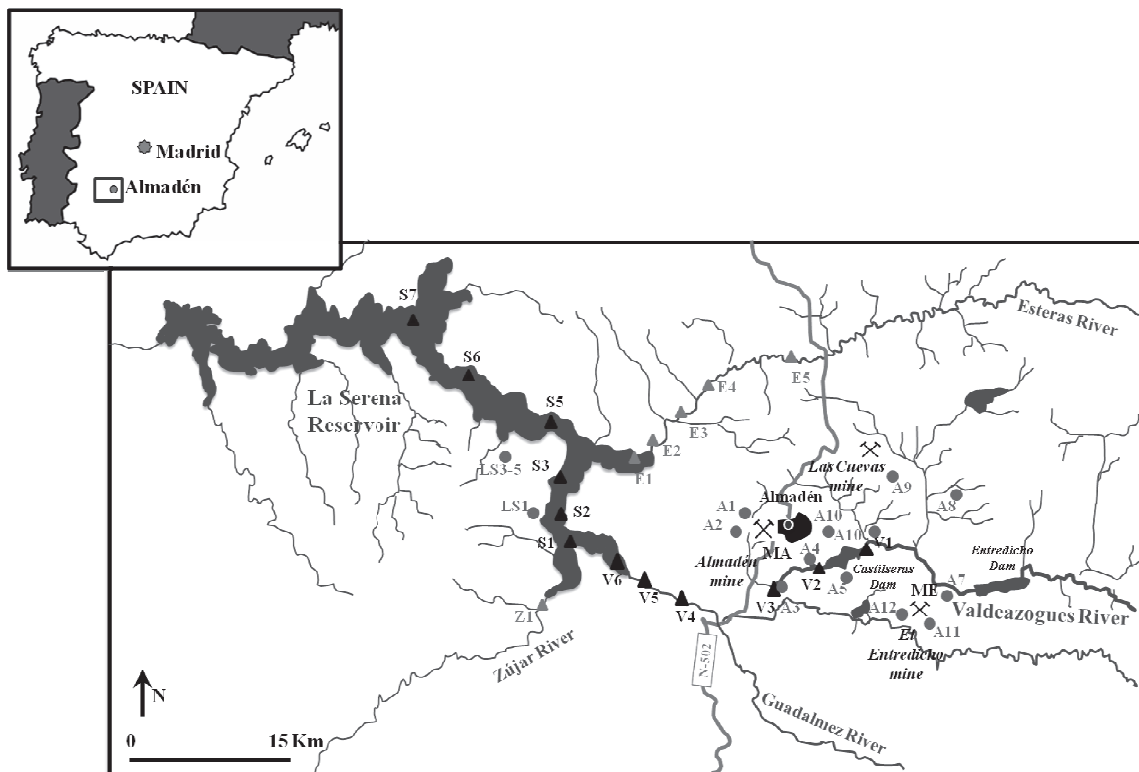


Figure F-1: Locations of sediments, lichens and ores sampling points in the Almadén mining district.

Surface sediment samples (n=18) were mostly collected along the Valdeazogues River downstream to La Serena Reservoir although some sediment samples were also taken from uncontaminated tributaries of both sides of this riverbed (Esteras and Zújar rivers) representing background conditions in order to evaluate additional inputs to the reservoir and to track the sources of pollution from the mines to downstream locations. As shown in Figure 1, the sediment samples were classified into four main groups: Valdeazogues River (V1-6), La Serena Reservoir

(S1-3, S5-7), Esteras River (E1-5) and Zújar River (Z1), including in each category the samples taken from each stream and their tributaries. Sediment samples from Esteras and Zújar rivers and some other samples (V5, V6, S7) were collected in September 2013 but this sampling was complemented with sediments taken from the Valdeazogues River-La Serena Reservoir system for a previous study conducted in the Almadén area (Berzas Nevado et al., 2009). A more detailed description of the study site and the sediment sampling can be found in this previous work (Berzas Nevado et al., 2009)

Lichen samples (n=14) were collected around Almadén Hg mines (A1-12) and two additional samples (LS1 and LS3-5) were also taken from the surroundings of La Serena Reservoir, close to the inflow of the Valdeazogues River. Five of the sampling sites (A3-A7) were located close to the Valdeazogues riverbed whereas other corresponds to sites directly impacted by the main Hg mines of Almadén mining district (Almadén mine: A1-A2, El Entredicho: A11-A12, Las Cuevas: A9). The samples were collected with stainless steel tools at a height between 1 and 2 meters on the tree and were double bagged in polyethylene bags and stored on ice during transportation to the laboratory. The collection was made during the spring (May-June) of 2013.

#### **F.4.2 Sample preparation and Hg concentration analyses**

Prior to geochemical analysis, sediment samples were freeze-dried and sieved to retain the < 2 mm fraction. For total Hg analysis, ground dried samples (between 0.2 and 1.0 g) were digested with 10 mL of a concentrated acids mixture (HCl/HNO<sub>3</sub>, 3:1 v/v) using a closed-vessel microwave system (Milestone Ethos Plus system) and samples were irradiated for 15 min at 200°C after a 10 min ramping time to reach the temperature. Hg concentrations in the acidic extracts were determined by cold vapour atomic fluorescence detection (Millenium Merlin, PSAAnalytical) or by inductively coupled plasma mass spectrometry (Thermo Electron Model X Series II) using the operating conditions previously described elsewhere (Berzas Nevado et al., 2011, 2009). Prior to isotopic analyses, sediment samples were digested in 50 mL PE vials with 4 mL of HNO<sub>3</sub>/HCl mixture (3:1) and heated at 85°C for 4 hours according to the procedure established by Foucher and Hintelmann (2006). Then, they were centrifuged at 14000 rpm for 10 min and the supernatant was removed and diluted for isotopic measurement.

Lichens were freeze-dried and subsequently separated from their substratum and finally ground. Powder of lichens (0.25-0.5 g) was digested with 9 mL of concentrated HNO<sub>3</sub> by closed-vessel microwave heating irradiating for 10 minutes at 180°C after 5 minutes of ramping time with the microwave system described above. Total Hg concentrations in lichens were also determined by ICP-MS as noted for sediments samples.

#### **F.4.3 Hg isotopes measurement**

Hg isotopes analyses were performed according previous works (Bergquist and Blum, 2007; Gehrke et al., 2009; Lauretta et al., 2001) using a cold vapor generation with SnCl<sub>2</sub> reduction coupled a MC-ICP-MS (Nu Plasma, Nu Instrument). To correct the instrumental mass-bias, internal standard of Tl (NIST 997, <sup>205</sup>Tl/<sup>203</sup>Tl = 2.38714) and sample standard bracketing with NIST 3133 standard solution were used. All samples and standards were analyzed at 1 ppb of Hg. MDF of Hg are reported as recommended by Blum and Bergquist (2007) relative to the NIST 3133 Hg solution and noted:

$$\delta^{xxx}Hg = \left( \frac{^{xxx}/^{198}Hg_{sample}}{^{xxx}/^{198}Hg_{NIST\ 3133}} - 1 \right) * 1000 \text{ in } \text{‰}$$

where xxx is the studied isotopes. For odd isotopes, MIF of Hg is reported as the difference between the theoretical value predicted by MDF of  $\delta^{199}Hg$  and  $\delta^{201}Hg$  and the measured values and noted  $\Delta^{199}Hg$  and  $\Delta^{201}Hg$  in ‰ as described in Blum and Bergquist (Blum and Bergquist, 2007):

$$\Delta^{199}Hg = \delta^{199}Hg - 0.252 \times \delta^{202}Hg$$

$$\Delta^{200}Hg = \delta^{200}Hg - 0.502 \times \delta^{202}Hg$$

$$\Delta^{201}Hg = \delta^{201}Hg - 0.752 \times \delta^{202}Hg$$

Analytical uncertainty was evaluated by multiple measurements of UM-Almadén standard and the certified reference materials BCR 482 (lichen) and IAEA 405 (sediment) (Table 1). Values obtained are respectively of  $-0.57 \pm 0.14\text{‰}$ ,  $-1.63 \pm 0.10\text{‰}$  and  $-0.41 \pm 0.16$  for  $\delta^{202}Hg$  and  $-0.03 \pm 0.06\text{‰}$ ,  $-0.65 \pm 0.11\text{‰}$  and  $-0.01 \pm 0.09\text{‰}$  for  $\Delta^{201}Hg$  (2SD for all uncertainty).



## **F.5 Results and discussion**

### **F.5.1 Hg concentrations in sediments and lichens**

The sediments samples exhibit a large range of concentrations on the studied area (0.031 to 237 mg/kg). Valdezogues River is directly impacted by the Almadén mine which leads to a decreasing pattern in Hg concentrations along this river downstream the mines. Sediments from Valdezogues River also displays the most elevated concentrations (from 7.4 to 237 mg/kg), with values significantly higher than Almadén baseline (~1 mg/kg) as previously reported by Berzas Nevado et al.(2009). In contrast, concentrations lower than 0.2 mg/kg, which is around the Hg uncontaminated worldwide baseline, were detected on samples taken from the other streams, concretely, for Zújar sediment sample (Z1) and for midpoints of Esteras River Basin (E3 and E4). Although the lowest Hg concentration (0.031 mg/kg) was reported in the sampling point from La Serena Reservoir farthest from the inflow of the Valdezogues River (S7). Hg concentrations in sediments from the study area are consistent with those found in other sediments previously sampled on the Almadén area (Berzas Nevado et al., 2003; Gray et al., 2004). Similarly, compared to other mining sites in the world, sediments are as concentrated in Hg as downstream sediments from Idrija mine (Gosar et al., 1997; Hines et al., 2006, 2000) or Coast Ranges Hg mines (Horvat et al., 2000b; Rytuba, 2000). Nevertheless, sediments from La Serena Reservoir exhibit Hg concentrations larger than background sediments from lake Baikal (Leermakers et al., 1996) or Rye Patch Reservoir in the Humboldt Basin (Yin et al., 2013a) non influenced by Hg mining activities with the exception of site S7. Whereas these concentrations are comparable to those found in sediments from Baihua and Hongfeng Reservoirs that are under the influence of past Hg mining activities of the Wanshan mine (Feng et al., 2010).

Lichens have Hg concentrations ranging from 0.03 to 32.4 mg/kg and are presented in Table 1. In the vicinity of the mine (distance <5 km from Almadén mine), concentrations measured in lichens are comprised between 1.44 to 32.4 mg/kg. Sampling sites A7 and A11, which are located close to El Entredicho mine, show Hg concentrations in lichens of 7.42 and 8.22 mg/kg, respectively. A9 was sampled at Las Cuevas mine and exhibits similar Hg concentration (4.15 mg/kg) compared to samples from Almadén and El Entredicho mine. Lichens far from mines (distance > 5 km) display Hg concentrations ranging from 1.49 to 0.03 mg/kg. The samples LS1



and LS3-S5 are two background samples collected at more than 20 km in the NW of the Almadén mine and have low Hg concentrations of 0.09 and 0.03 mg/kg, respectively.

Hg concentrations for lichens close to the Hg mines ( $d < 5$  km) are in line with values reported for lichens close to Wanshan Hg mine with 3.6 and 19.7 mg/kg (Yin et al., 2013a) or for lichens transplanted close to Idrija mine (from 0.54 to 4.43 mg/kg) (Horvat et al., 2000a). Mosses sampled in the vicinity of Wanshan district in 2005 reported also high Hg content (between 1.6 to 95 mg/kg) (Qiu et al., 2005). Lichens sampled far from the mine ( $d > 20$  km) exhibit concentration lower than 0.11 mg/kg similar to concentrations reported for lichens of background or rural areas in Europe (Estrade et al., 2010a; Horvat et al., 2000a; Loppi and Pirintsos, 2003). Hg concentrations in lichens and, in general, in bioaccumulators are representative of the total Hg contamination in atmosphere (Carignan et al., 2009b; Estrade et al., 2010a) and especially close to a Hg mine (Horvat et al., 2000a; Qiu et al., 2005). Ferrara et al. (1998) reported in direct atmospheric samples Hg concentrations in the Almadén district of about  $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  for sites located in the mine complex and  $5.9 \times 10^{-3} \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  for sites located about 20 km south from the mine, which is consistent with the values measured in our lichens.

### **F.5.2 Hg isotope composition in sediments**

Isotopic signatures in mine ores, sediments and lichens are reported in Table F-1. Sediments from the Almadén area have  $\delta^{202}\text{Hg}$  ranging from  $-1.86 \pm 0.21\text{‰}$  to  $0.01 \pm 0.15\text{‰}$ . Sediments from Valdezogues River, location showing the highest concentrations in Hg, also displayed the highest  $\delta^{202}\text{Hg}$  with values varying between  $-0.56 \pm 0.19\text{‰}$  and  $-0.07 \pm 0.23\text{‰}$ . Sediment from V3, which presented a concentration of Hg a order of magnitude higher than the rest of the Valdezogues sediments (237 mg/kg of Hg), has a  $\delta^{202}\text{Hg}$  of  $-0.07 \pm 0.23\text{‰}$  close to values obtained in this study for mine ores ( $-0.05 \pm 0.05\text{‰}$  and  $0.26 \pm 0.13\text{‰}$ ). Nevertheless, isotopic signatures of all sediments from Valdezogues River are in the range of Hg isotope composition of Almadén ores ( $-0.92$  to  $0.15\text{‰}$ ) recently reported by Gray et al. (2013), suggesting that as expected a single source appears to dominate the presence of Hg in these sites. V1 and V2 are upstream to the Almadén mine and show lighter isotopic signature compared to downstream sediments. Although, the lightest isotopic composition are mostly reported in sediments from La Serena Reservoir, and site S6 exhibits the lightest value with a  $\delta^{202}\text{Hg}$  of  $-1.86 \pm 0.21\text{‰}$ .

**Table F-1: Hg isotope composition of ores, sediments and lichens from Almadén mining district (%). Hg isotope compositions of standards materials used are also included.**

Sample	Total Hg (mg/kg)	$\delta^{204}\text{Hg}$	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\delta^{201}\text{Hg}$	$\delta^{200}\text{Hg}$	$\delta^{199}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\Delta^{200}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$
<b>Ores</b>									
MA	190000	0.38	0.26	0.12	0.14	-0.03	-0.07	0.01	-0.10
ME	210000	-0.04	-0.05	-0.15	-0.04	-0.11	-0.11	-0.01	-0.10
<b>Sediments</b>									
V1	29.6	-0.60	-0.41	-0.34	-0.19	-0.13	-0.03	0.01	-0.02
V2	51.9	-0.86	-0.56	-0.42	-0.26	-0.15	0.00	0.02	-0.01
V3	237	-0.01	-0.07	-0.12	-0.01	-0.05	-0.07	0.02	-0.03
V4	16	-0.48	-0.33	-0.28	-0.15	-0.10	-0.03	0.02	-0.02
V5	9.16	-0.24	-0.13	-0.19	-0.09	-0.12	-0.09	-0.03	-0.09
V6	7.35	-0.31	-0.19	-0.21	-0.10	-0.20	-0.06	-0.01	-0.15
S1	1.76	-0.97	-0.60	-0.47	-0.24	-0.08	-0.02	0.06	0.08
S2	1.97	-1.53	-0.98	-0.73	-0.42	-0.21	0.01	0.07	0.04
S3	1.53	-0.94	-0.66	-0.56	-0.38	-0.20	-0.06	-0.04	-0.04
S5	0.31	-1.26	-0.81	-0.57	-0.28	0.91	0.03	0.13	1.11
S6	0.2	-2.84	-1.86	-1.39	-0.88	2.21	0.01	0.06	2.68
S7	0.031	-0.93	-0.57	-0.57	-0.26	-0.25	-0.14	0.02	-0.10
E1	1.11	-0.61	-0.39	-0.37	-0.20	-0.17	-0.08	0.00	-0.07
E2	0.93	-1.58	-1.07	-1.03	-0.46	-0.50	-0.22	0.07	-0.23
E3	0.091	-0.59	-0.40	-0.47	-0.21	-0.27	-0.17	-0.01	-0.17
E4	0.076	-0.55	-0.36	-0.31	-0.14	-0.14	-0.04	0.04	-0.05
E5	0.35	0.10	0.01	-0.06	0.03	-0.04	-0.06	0.03	-0.04
Z1	0.11	-0.83	-0.51	-0.41	-0.21	-0.17	-0.03	0.04	-0.05
<b>Lichens</b>									
A1	16.25	-0.92	-0.50	-0.56	-0.28	-0.14	-0.18	-0.03	-0.01
A2	4.99	-0.68	-0.42	-0.44	-0.18	-0.19	-0.12	0.03	-0.09
A3	0.96	-1.81	-1.33	-1.12	-0.61	-0.32	-0.12	0.06	0.01
A4	4.44	-0.60	-0.40	-0.50	-0.25	-0.01	-0.19	-0.05	0.09
A5	1.42	-1.63	-1.11	-1.00	-0.56	-0.41	-0.16	0.00	-0.13
A6	1.49	-1.89	-1.18	-1.02	-0.53	-0.41	-0.13	0.07	-0.11
A7	7.42	-0.76	-0.50	-0.58	-0.27	-0.37	-0.21	-0.01	-0.24
A8	1.30	-2.68	-1.79	-1.52	-0.85	-0.50	-0.17	0.05	-0.05
A9	4.15	-2.19	-1.55	-1.35	-0.74	-0.57	-0.18	0.04	-0.18
A10	1.44	-1.07	-0.65	-0.61	-0.30	-0.08	-0.12	0.03	0.08
A11	8.22	-2.74	-1.87	-1.63	-0.89	-0.65	-0.21	0.05	-0.17
A12	32.41	-1.72	-1.21	-1.12	-0.58	-0.50	-0.21	0.02	-0.19
LS1	0.09	-3.24	-1.95	-1.51	-0.76	1.95	-	-	-
<b>Standards materials</b>									
UM-Almadén	Mean	-0.86	-0.57	-0.46	-0.28	-0.16	-0.03	0.01	-0.02
n=25	2SD	0.21	0.15	0.14	0.16	0.13	0.06	0.10	0.11
IAEA 405	Mean	-0.62	-0.41	-0.31	-0.19	-0.12	-0.01	0.01	-0.02
n=14	2SD	0.21	0.16	0.19	0.12	0.11	0.09	0.06	0.08
BCR 482	Mean	-2.55	-1.63	-1.88	-0.78	-1.07	-0.65	0.04	-0.66
n=7	2SD	0.11	0.11	0.12	0.06	0.07	0.11	0.06	0.08

Concerning mass independent fractionation, it is not expected to have remarkable MIF in these samples, especially in those from Valdezogues River. This can be explained by the fact that photochemical processes would not have a strong influence in Hg isotope composition due to the elevated Hg concentrations found in the large Hg pool investigated. Accordingly, no statistically significant MIF was observed in the sediments from this study. These results were in agreement with previous studies evidencing the important role of Hg isotope compositions in tracking Hg sources in polluted areas (Feng et al., 2013; Foucher and Hintelmann, 2009; Foucher et al., 2013; Yin et al., 2013b).

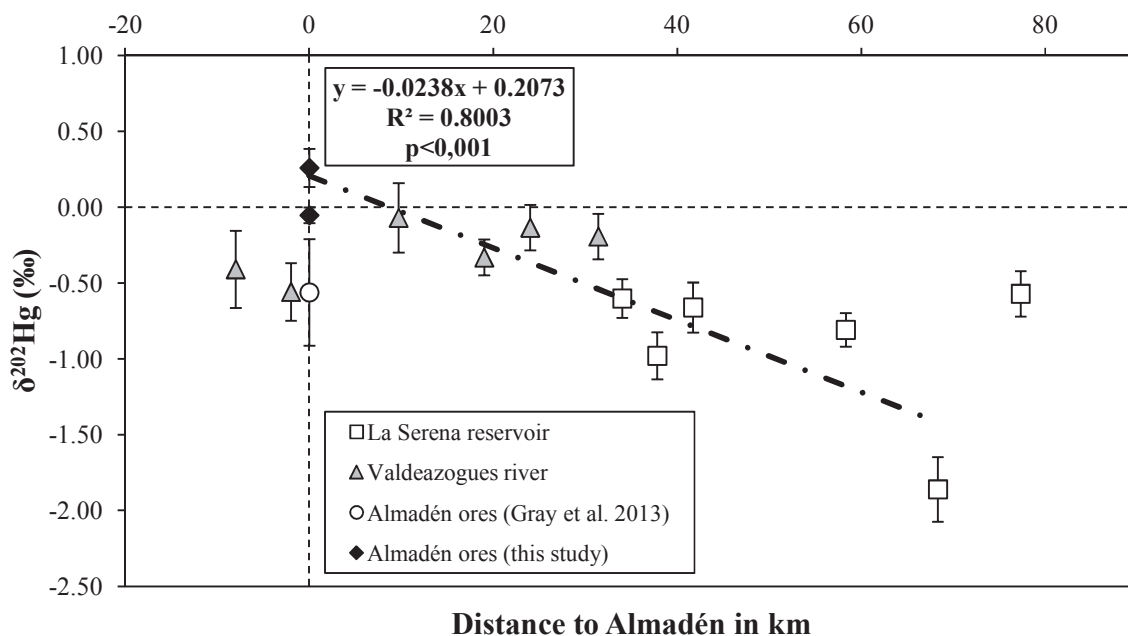


Figure F-2:  $\delta^{202}\text{Hg}$  vs. distance to Almadén mine for Valdezogues River and La Serena Reservoir sites.

The isotopic signature of Hg in Valdezogues River and La Serena Reservoir is strongly correlated to the distance to the Almadén mine (Figure F-2, linear regression slope of  $-0.0238 \pm 0.004$ ,  $r^2 = 0.80$ ,  $p=0.0002$ ). This displays a dilution of the isotopic signature of the Almadén mine and is consistent with a mixing involving Valdezogues River and La Serena Reservoir. Site S7 was removed from the calculation because, surprisingly, its signature is not consistent with the rest of the data. Indeed, concentrations are much lower (one order of magnitude) the sampling point is also isolated from the sample location by a dam close to S7. Reporting the variation of the isotopic signature ( $\delta^{202}\text{Hg}$ ) of Almadén ores ( $-0.56 \pm 0.35\%$ , 1SD) from Gray et

al. (2013), it suggest that the heavier isotopic signature found in S7 ( $-0.57 \pm 0.15\text{‰}$ , 2SD) is similar and comes from the natural variations occurring in ores from the Almadén basin.  $\Delta^{201}\text{Hg}$  for La Serena Reservoir ranged from  $-0.14 \pm 0.06\text{‰}$  to  $0.03 \pm 0.07\text{‰}$ . MIF seems to be more positive for farthest sites. Similarly to  $\delta^{202}\text{Hg}$  site S7 was removed from the calculation.

Esteras River, which runs through the north of the mining district, exhibits a large variability in their isotopic compositions with  $\delta^{202}\text{Hg}$  comprised between  $-1.07 \pm 0.15\text{‰}$  and  $0.01 \pm 0.15\text{‰}$ . With the exception of E2 that presents the lightest  $\delta^{202}\text{Hg}$  approaching La Serena Reservoir fingerprint, Hg isotopic signature in sediments from Esteras River is quite similar to Valdezogues River one although Hg concentrations are significantly lower (Figure F-3). The variable MDF found in these sediments could be related to the fact that although Esteras River was unaffected by a direct input of Hg mine contamination, it is under the influence of Almadén and Las Cuevas mines. In addition, it is known that remarkable Pb and Zn mining activities were performed in the areas surrounding the Esteras River Basin. Finally, the site located on Zújar River (Z1) in the south of La Serena Reservoir exhibits quite similar isotopic signature than Esteras River with a  $\delta^{202}\text{Hg}$  of  $-0.51 \pm 0.15\text{‰}$  and a  $\Delta^{201}\text{Hg}$  of  $-0.03 \pm 0.06\text{‰}$  (Figure 3) pointing that similar Hg isotope fingerprints are found in both sides of the Valdezogues River-La Serena Reservoir confluence.

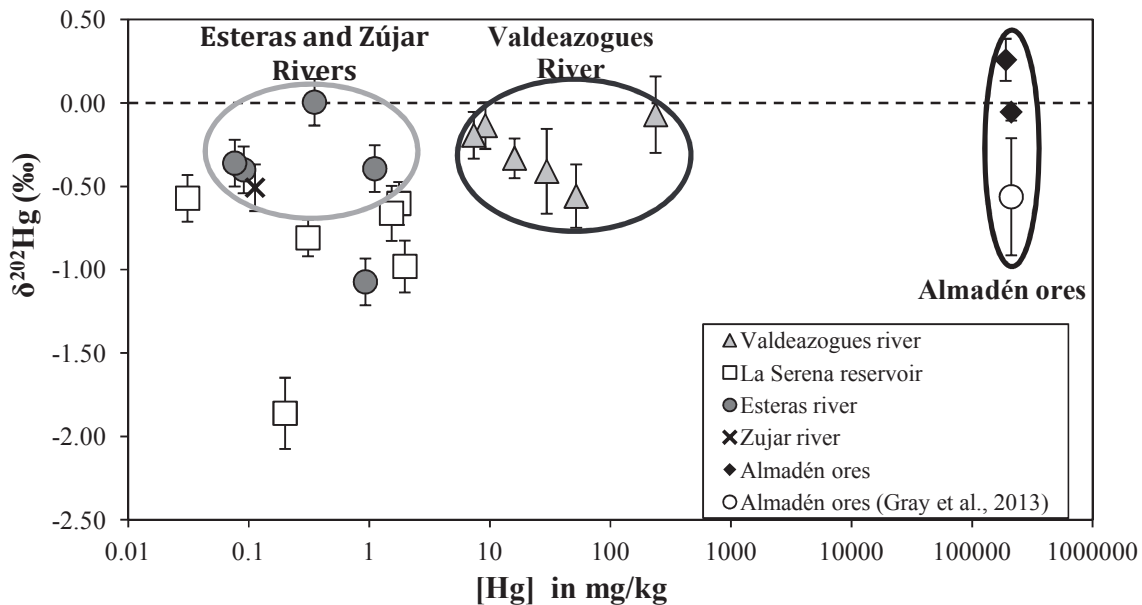


Figure F-3:  $\delta^{202}\text{Hg}$  in ‰ (mean  $\pm$  2SD) vs. [Hg] in mg/kg (in log scale) for sediments of Almadén district

Hence, MDF does not seem to be linked to Hg concentrations and exhibit variations similar to Almadén ores suggesting a direct Hg mine contamination. The sample S6 exhibits low Hg concentration with a lighter signature due to the regional background. To discriminate these two poles, Hg concentrations were normalized to the % of organic carbon and to the % of clay in sediments samples.

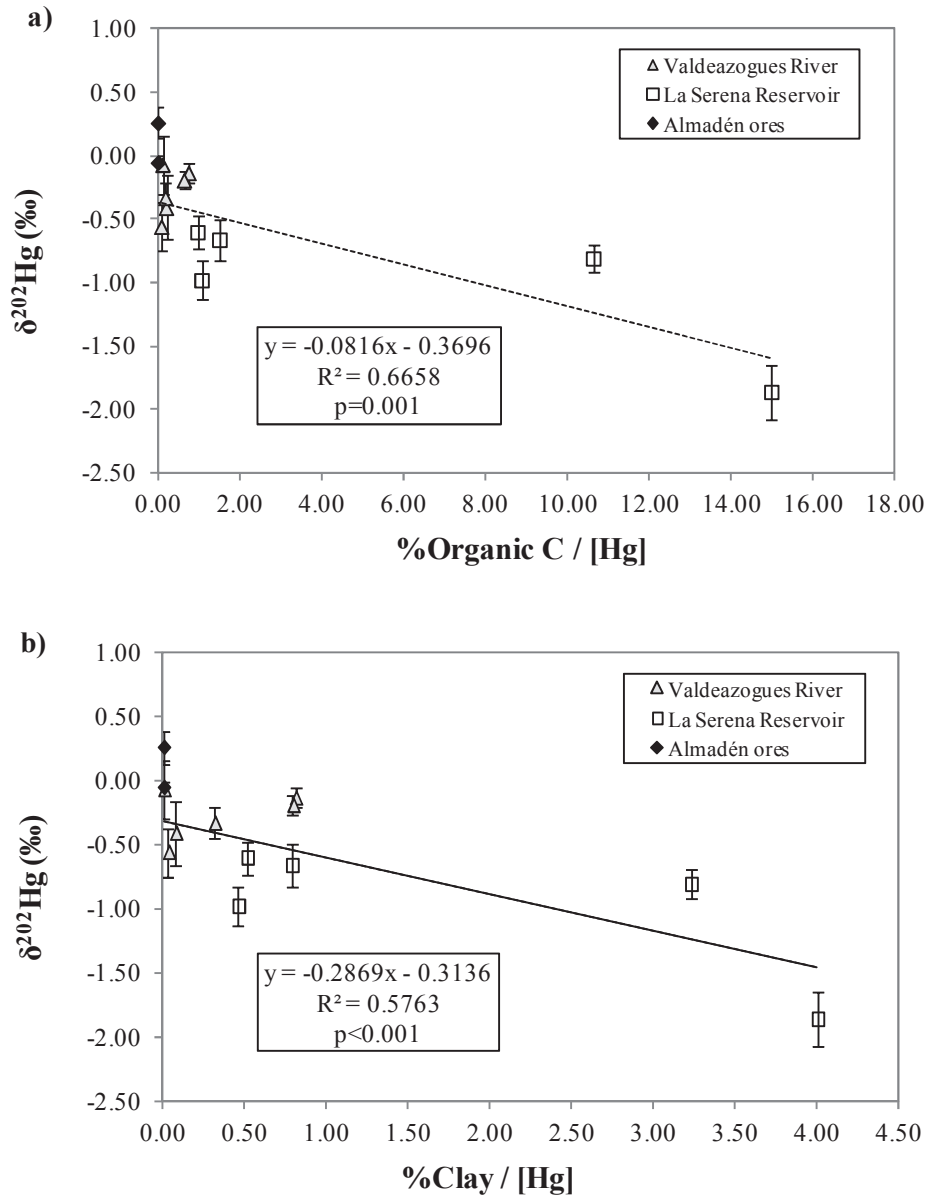


Figure F-4: Normalization of the Hg concentration with (a) % of organic C and (b) % of clay in the sediment samples.

However, similar trends are observed when deltas values are plotted against normalized Hg concentrations, suggesting that the normalization factors (organic matter content or grain-size) are not the primary responsible for the variations of Hg concentrations which agrees with recent observations of Mil-Homens et al. (2013) in sediments of the central Portuguese Margin. Thus, only sediments from the Valdeazogues River-La Serena Reservoir system present significant correlations ( $p < 0.05$ ) between  $\delta^{202}\text{Hg}$  values and Hg concentrations with or without normalization (Figure F-4) whereas sediments from Esteras and Zújar River are likely to be affected by a different pollution source. In the mouth of Esteras river (E1 and E2), samples exhibit higher concentrations and an isotopic signature close to sediments from La Serena reservoir. These sites are probably impacted by the mining pollution from the Almadén mine.

### **F.5.3 Hg isotope signature in lichens**

Hg isotope compositions in lichens are reported in Table 1. Lichens from the Almadén district have  $\delta^{202}\text{Hg}$  values ranging from respectively -1.95 to -0.40‰ (2SD = 0.15‰). Sites located in the vicinity ( $d < 5$  km) of Almadén mine (A1, A2, A4 and A10) and in the vicinity of El Entredicho mine (A7) exhibit heavier signatures ( $\delta^{202}\text{Hg}$  from -0.65 to -0.40‰). LS1 located at more than 20 km of the mines display a lighter isotopic fingerprint  $\delta^{202}\text{Hg}$  of  $-1.95 \pm 0.15\%$  (2SD). Sites sampled at a distance between 5 and 20 km have an intermediary isotopic signature ranging between -1.11 and -1.79‰ (2SD = 0.15‰). MDF is correlated with the distance to the mine (Figure F-5) suggesting a mix between global atmospheric background and Hg evasion from the mine except for A7 located close to El Entredicho.

$\Delta^{201}\text{Hg}$  on the whole sampling sites range between -0.04 to -0.21‰ (2SD = 0.06‰). Samples close to Almadén mine, El Entredicho and samples distant from the mine display similar  $\Delta^{201}\text{Hg}$  values from -0.21 to -0.12‰. “Background” site LS1 exhibits a different  $\Delta^{201}\text{Hg}$  with  $-0.04 \pm 0.06\%$ . Contrary to MDF, MIF does not show any trend with distance from the mine. Figure F-6 shows the relation between  $\delta^{202}\text{Hg}$  and  $\Delta^{201}\text{Hg}$  in lichens collected on the Almadén district. Spanish Pyrenees background represented in the figures 6 and 7 comes from lichens samples collected in Iraty forest in the north of Spain (see chapter E). Hg isotopic signatures in lichens from the vicinity of Almadén mine ( $d < 5$  km) and lichens from El Entredicho display a similar

fingerprint and appear to be originated from Almadén and El Entredicho ores ( $r^2= 0.27$ ,  $p = 0.06$ ). Lichens collected near Las Cuevas (A8 and A9) present a different isotopic signature.

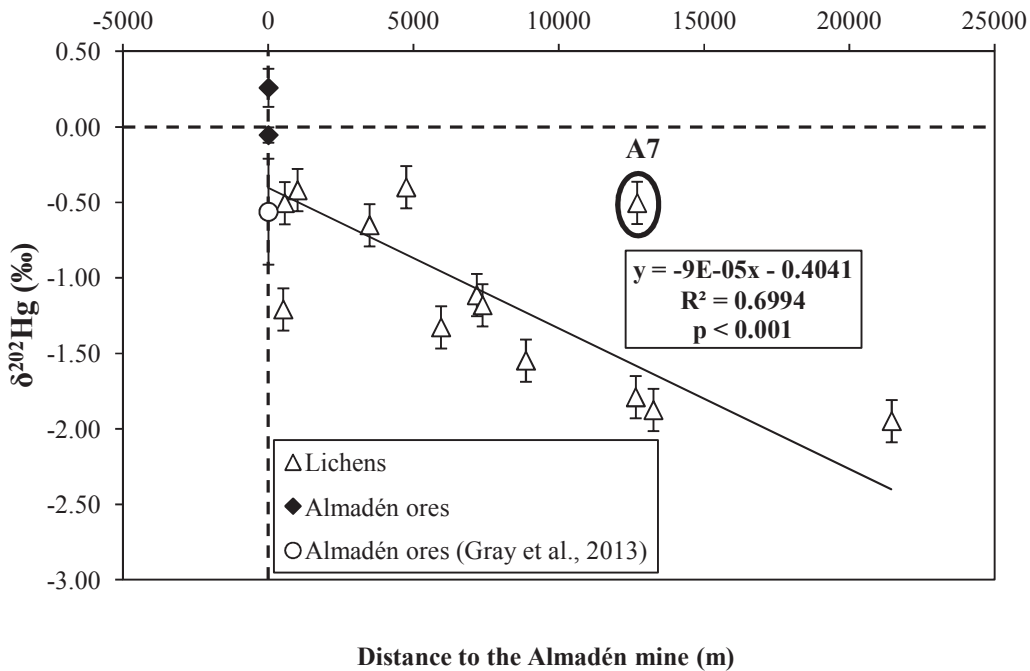
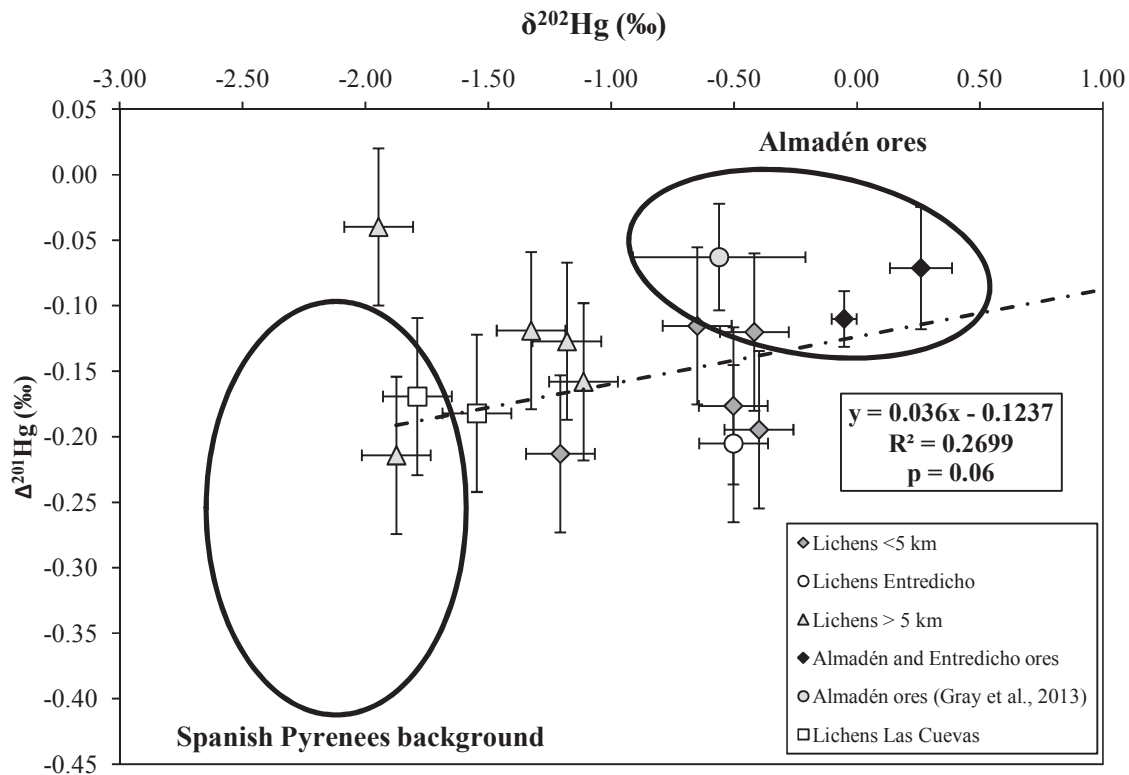


Figure F-5: Relation between  $\delta^{202}\text{Hg}$  (‰) and distance to the Almadén mine (m) in for lichens samples (open triangles). Uncertainty reported for Almadén ores (filled diamonds) are 2SD of triplicate samples. Uncertainties reported for lichens are 2SD obtained for replicates of secondary standard UM-Almadén.

Values of MDF reported for lichens close to Almadén mine ( $d < 5$  km) and close to El Entredicho are similar with literature values for contaminated lichens (Barre et al., n.d.; Estrade et al., 2010a), contaminated soils (Estrade et al., 2011) and contaminated sediments (Gray et al., 2013b; Sonke et al., 2010). On the other hand,  $\delta^{202}\text{Hg}$  value obtained for LS1 site (20 km in the W of Almadén mine) is in line with values reported for background lichens (Barre et al., n.d.; Blum et al., 2012; Estrade et al., 2010a) and leaves from forest ecosystem (Demers et al., 2013). MIF values reported in this study are in agreement with values reported for lichens close to contamination sources and for background sites (Barre et al., in prep; Blum et al., 2012; Carignan et al., 2009b; Estrade et al., 2010).

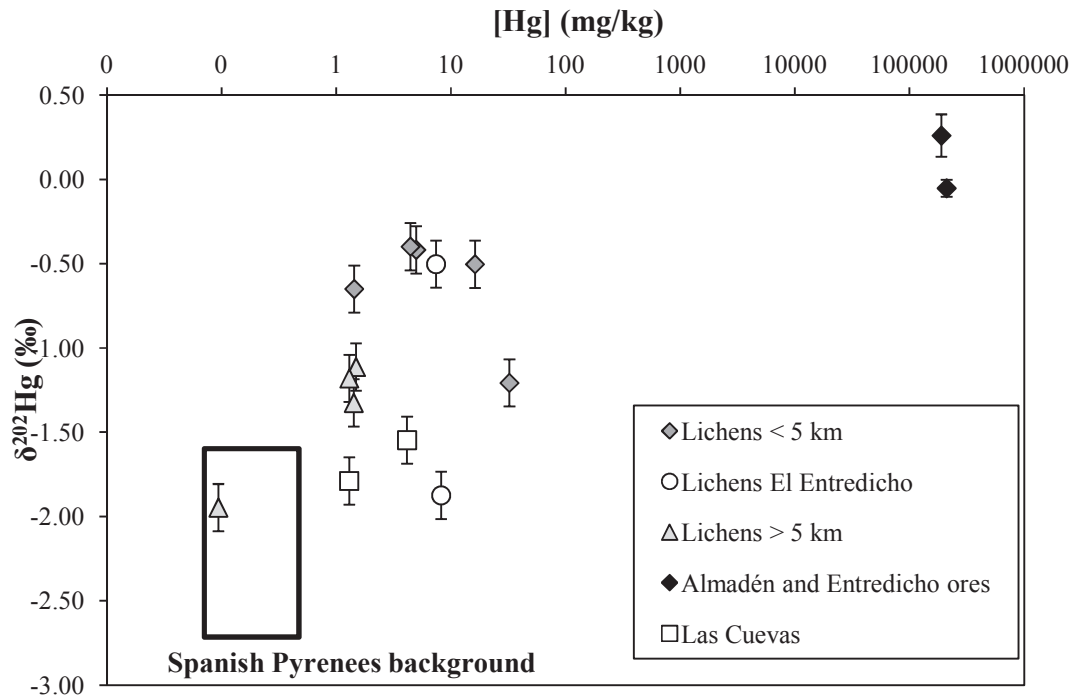


**Figure F-6:**  $\delta^{202}\text{Hg}$  versus  $\Delta^{201}\text{Hg}$  (‰) in lichens from Almadén district. 2SD for Almadén ores comes from triplicate analyses. 2SD on lichens are 2SD of UM-Almadén. Spanish Pyrenees background represented here is extract from lichens samples collected in Iraty forest (see chapter E). A relationship appears between Almadén ores, sites collected in the vicinity of the mine ( $d < 5\text{km}$ ) and lichens collected at more than 5 km.

Gray et al. (2013) reported values for cinnabar samples on Almadén, El Entredicho and in Las Cuevas mines. Almadén mine cinnabar varied from -0.92 to 0.15‰, El Entredicho from -1.73 to -0.46‰ and Las Cuevas from -0.90 to -0.10‰ in different host rocks. Las Cuevas cinnabar does not differ from Almadén cinnabar suggesting that the isotopic signature measured in lichens close to Las Cuevas comes from the atmospheric background. A trend appears between MDF and Hg concentration (Figure F-7) and suggests a progressive enrichment in heavier isotopes near the Almadén district mines. The signature in lichens tend to reach the values of  $\delta^{202}\text{Hg}$  reported for Almadén ores in this study (-0.05 and 0.26) or ores and calcine reported by Gray et al. (2013) suggesting that Hg uptake in lichens in the area is directly linked to the Hg evaded from the soils and the mine waste deposits. Las Cuevas collection sites (A8 and A9) display low concentration and lighter isotopic composition close to the Spanish Pyrenees background ( $\delta^{202}\text{Hg} = -2.14 \pm$



0.22‰) (Chapter E). This is quite surprising regarding the rest of the dataset and suggests no influence of Hg evasion from Hg ores in lichens collected on the area. Enrichment in heavier isotopes close to the mine is consistent with previous data reporting the same behavior close to contamination sources in lichens or in sediments (Barre et al., in prep, Chapter D; Estrade et al., 2010; Foucher and Hintelmann, 2009).



**Figure F-7:  $\delta^{202}\text{Hg}$  (‰) versus [Hg] in mg/kg (in log scale) for lichens from Almadén district. Dispersion of collected lichens suggested a binary mixing between atmospheric background and Hg originated from Almadén district ores.**

$\Delta^{201}\text{Hg}$  values measured in lichens close to the mine ( $d < 5$  km) exhibit similar values compared to Almadén ores (-0.1 and -0.07) confirming the origin of the atmospheric Hg over the area.  $\Delta^{201}\text{Hg}$  values measured for the background site (LS1) is not consistent with values reported for other remote areas (Barre et al., in prep; Blum et al., 2012; Carignan et al., 2009a; Estrade et al., 2010).

Despite the uncertainties on  $\Delta^{199}\text{Hg}$  and  $\Delta^{201}\text{Hg}$  close to zero, we observe values close to values obtained by Gray et al. (2013b)

$\delta^{202}\text{Hg}$  versus  $\Delta^{201}\text{Hg}$  in lichens exhibit a diminution of  $\Delta^{201}\text{Hg}$  values linked to the distance to the mine on the whole area (except for LS1) suggesting a mix between two sources (Figure 6). Hg isotopes data reported here suggest a dilution of the isotopic signature of the Hg ores with an atmospheric background (Carignan et al., 2009b; Estrade et al., 2010a). A trend appears between Hg isotope composition measured in lichens and with lichens from Iraty forest in the north of Spain (Barre et al., 2013, Chapter E) and suggest that the  $\delta^{202}\text{Hg}$  signature of lichens far from the mine tend to a signature measured on background areas (Barre et al., in prep; Blum et al., 2012; Estrade et al., 2010).

Lichens close to the Almadén mine are clearly influenced by Hg evasion from the soils with a signature close to the cinnabar from Almadén. Lichens sampled at a distance higher 5 km exhibit a lighter signature suggesting a dilution with the “regional” atmospheric background over the area.

#### **F.5.4 Comparison of the isotopic signature in sediments and lichens**

The Figure F-8 and Figure F-9 display the isotopic fingerprints of the sediments and the lichens. MDF in sediment from Valdezogues River and in lichens close to the mine is similar to MDF in Almadén ores from the literature (Gray et al., 2013a) confirming the strong influence of the mine in these two systems. For both lichens and sediment we observed a decrease of MDF with the Hg concentration suggesting a dilution of the Hg fingerprint of the mine to atmospheric or geogenic background. MDF in lichens far from Almadén mine ( $d > 5$  km) is similar to lichens and soils from Spanish remote area suggesting the deposition of Hg from a “regional” atmospheric pool over the area (Barre et al., in prep; Chapter E).

MDF in contaminated sediments from Valdezogues river is similar to values reported by Foucher et al. (2009) in the mining area of Idrija (Slovenia). MDF in sediments of La Serena reservoir tend to a MDF similar to lichens suggesting a link between Hg fingerprint in lichens and in sediments from the reservoir. Sediments in pristine areas are suggested to present slightly negative MIF anomalies (Laffont et al., 2009; Liu et al., 2011; Perrot et al., 2010; Sonke et al., 2010) mainly driven by atmospheric deposition and soil erosion (Sunderland and Mason, 2007). La Serena reservoir exhibits close to zero anomalies suggesting limited influence of atmospheric

deposition. MIF for lichens and sediments are different suggesting a complementary signature between these two systems.

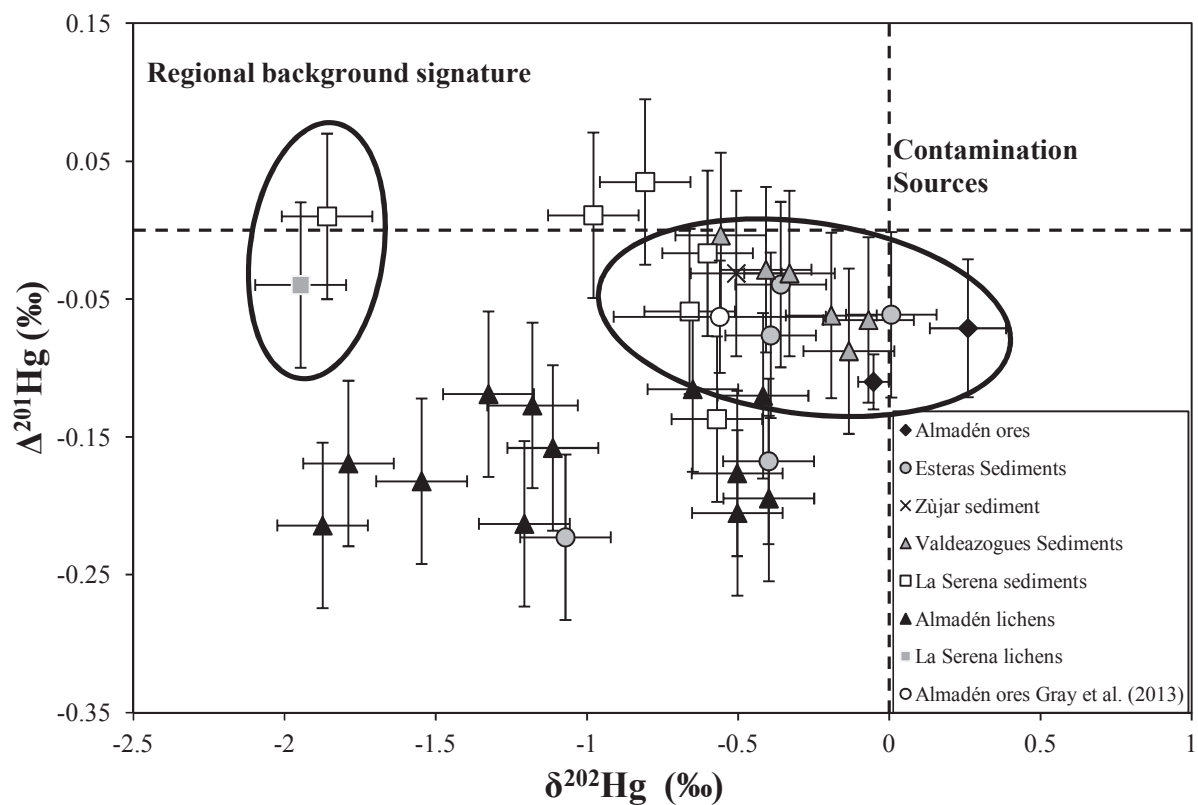


Figure F-8: Correlation between  $\Delta^{201}\text{Hg}$  and  $\delta^{202}\text{Hg}$  in sediments, lichens and ores (this study and Gray et al. (2013)) from Almadén mining district.

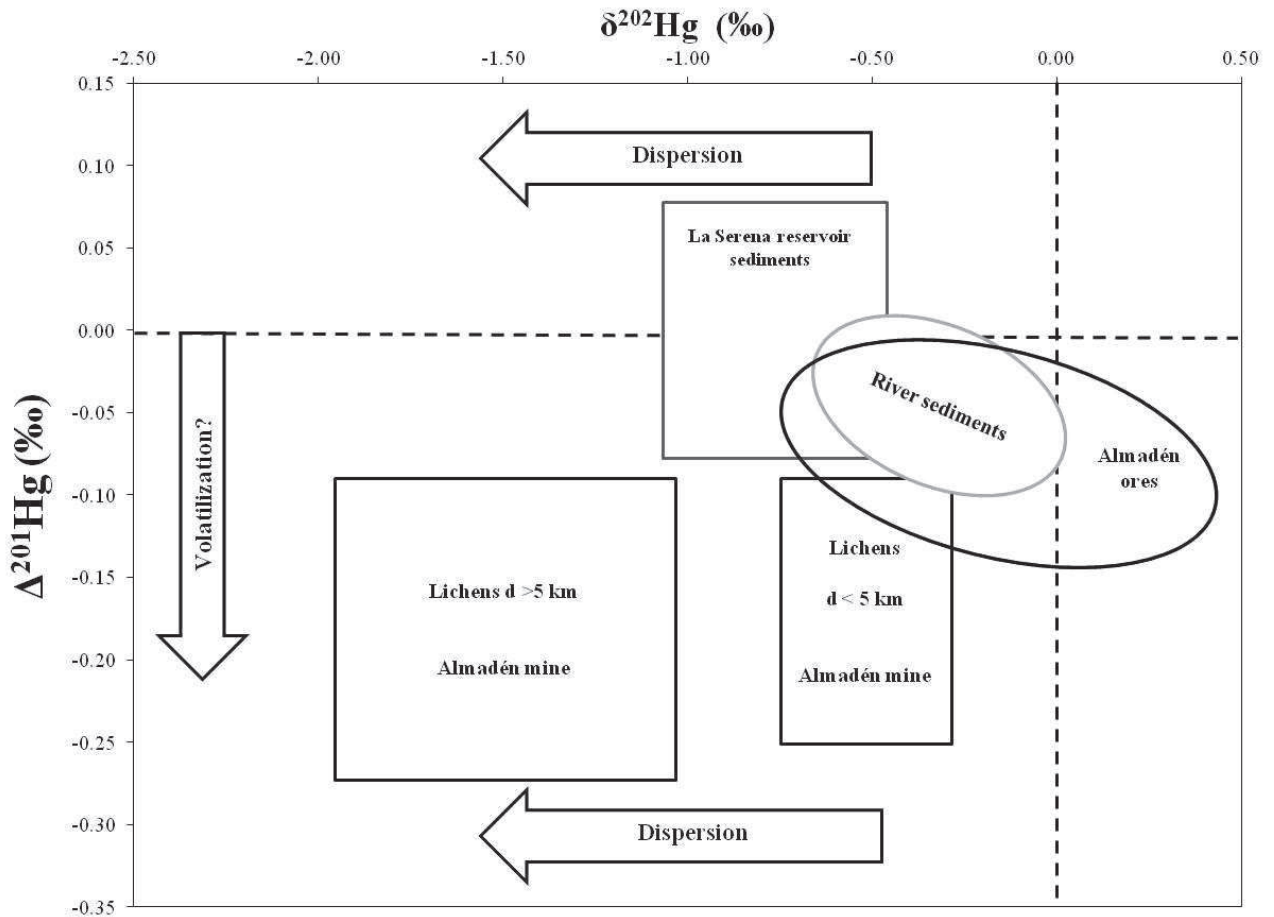


Figure F-9: Schematic distribution of  $\Delta^{201}\text{Hg}$  and  $\delta^{202}\text{Hg}$  in sediments, lichens and ores from Almadén mining district.

### F.5.5 Application of source mixing models.

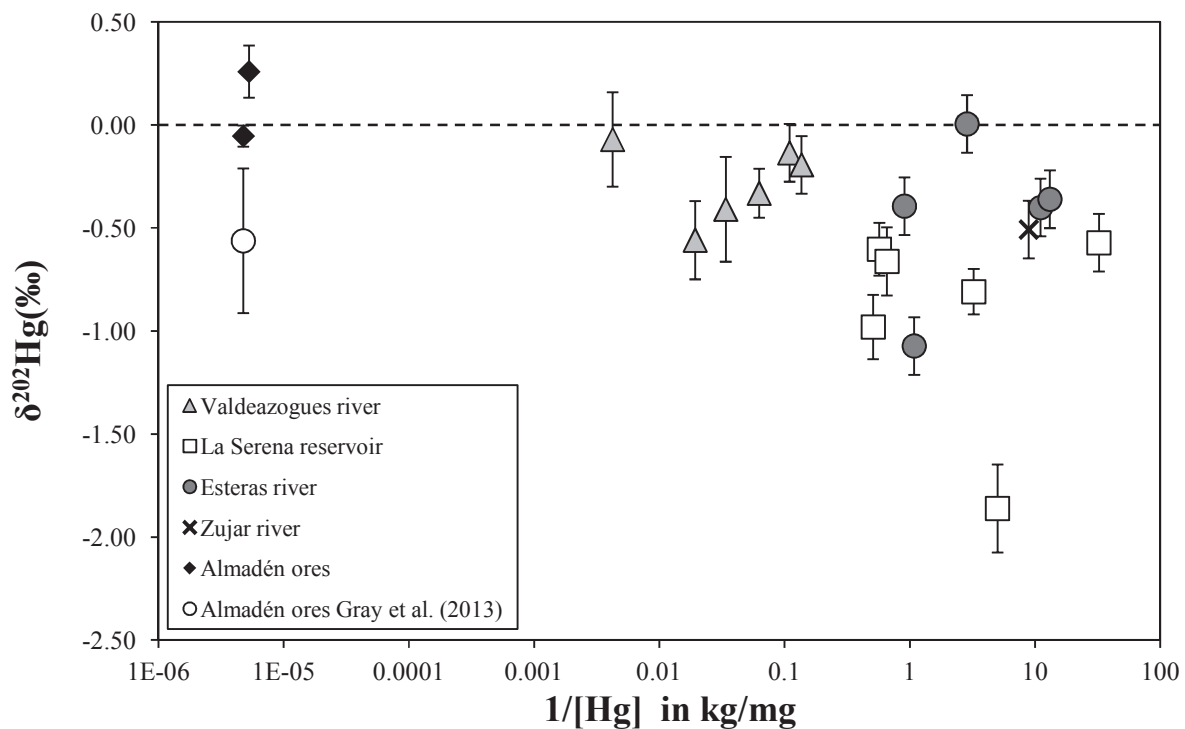
Single binary or triple mixing-models have been recently used successfully to estimate Hg pollution sources in different environments, and particularly to investigate the impact of Hg derived from mining activities in the adjacent ecosystems (Feng et al., 2010; Foucher and Hintelmann, 2009; Foucher et al., 2013; Liu et al., 2011; Yin et al., 2013b). In our case, data clearly revealed that Hg derived from the mining activities present a different isotopic signature than Hg naturally occurring in this environment so that the main Hg sources in our system seem to be the Almadén mines and the regional background. Thus, Hg isotope signatures of lichen samples could be interpreted as the result of a binary mixing of two sources representing the Hg

ore source ( $F_{\text{cont}}$ ) and the atmospheric regional background source ( $F_{\text{nat}}$ ) as shown in Figure F-6. The relative contributions of both sources to Hg in lichens calculated as follows:

$$\delta^{202}\text{Hg}_{\text{lichen}} = F_{\text{cont}} \times \delta^{202}\text{Hg}_{\text{cont}} + F_{\text{nat}} \times \delta^{202}\text{Hg}_{\text{nat}}$$

$$F_{\text{cont}} + F_{\text{nat}} = 1$$

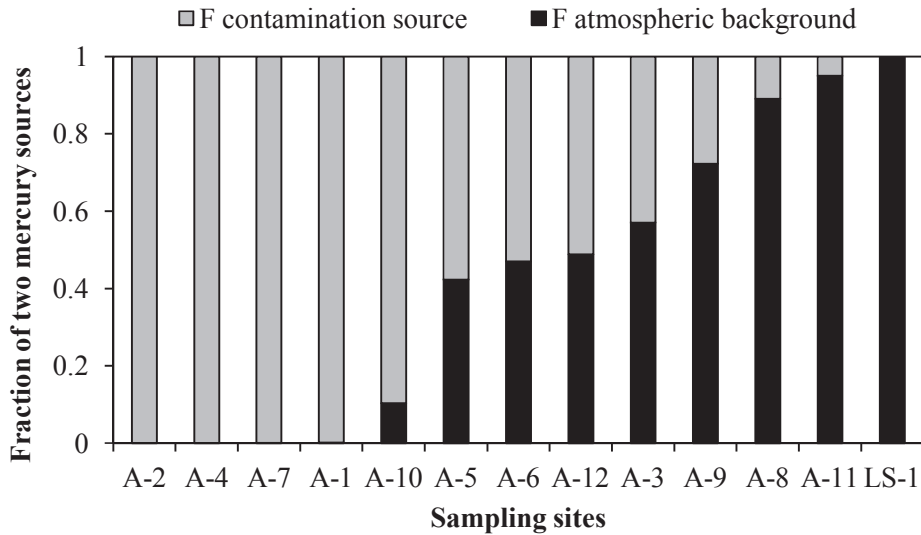
This model could be also used to interpret the dilution of Hg fingerprint of the mine to the background observed in sediments from the Valdezogues River-La Serena Reservoir system but isotopic signature in sediments over the whole area compared to natural variations of the isotopic signature of cinnabar unable to deduce a binary mixing model. In fact, the signature of the sediments exhibit that low alteration happens during the transport of cinnabar from the mine to La Serena reservoir (Figure F-10).



**Figure F-10: Plot of  $\delta^{202}\text{Hg}$  vs. the reciprocal of Hg concentration (in log scale) for sediments of Almadén district**

Fractions of Hg from contamination sources in lichens varied from 5 to 100% exhibiting a decreasing trend versus the distance consistent with the behavior of delta values in these samples. Location A1, A2, A4 and A7 exhibit similar signatures to mean values of Almadén ores isotopic

composition from this study and from Gray et al. (2013) ( $-0.41 \pm 0.43\%$ , 1SD) suggesting a direct impact of the source in the vicinity of Almadén and El Entredicho mines. Location LS1 was taken as the atmospheric background signature over the area.



**Figure F-11: Fractions of Hg sources in lichens from Almadén mining district**

## **F.6 Conclusions**

In this research, it has been confirmed the applicability of Hg isotope compositions as a tool to track Hg contamination sources since MDF and MIF Hg isotope signatures has been used to identify and trace Hg pollution in environmental samples (sediments and lichens) taken from the Almadén mining district, one of the most important Hg mining impacted ecosystem.

Hg isotopic composition in lichens and sediments surrounding Almadén mine reflect Almadén pollution and show that both the atmosphere and rivers are significantly impacted by Hg release from the mine. The dilution of the Hg contamination downstream the mine reflected by both Hg concentration and isotope composition measured in sediments of the Reservoir. Mixing models using Hg stable isotopes measured in sediments and lichens allowed to identify 2 other sources components (geologic and atmospheric backgrounds) that can have significant contribution to the Hg accumulated in the samples.



*Conclusions*

*Et*

*Perspectives*





## **Conclusions**

Ce travail avait pour objectifs d'étudier la contamination atmosphérique métallique (Hg et Pb) et d'évaluer les sources et la dispersion à différentes échelles spatiales ;

- tout d'abord à l'échelle du département (méso-échelle) afin de comprendre les sources et la variabilité de la contamination atmosphérique sur un territoire hétérogène
- et à l'échelle locale : l'écosystème (massif forestier) pour évaluer les phénomènes de transport et de dépôts de la contamination et leur impact sur les sites naturels éloignés et à proximité d'une source de contamination afin d'étudier la dispersion de la contamination sur cette zone.

Ce travail s'est appuyé sur une stratégie d'échantillonnage intégré afin de tenir compte de l'hétérogénéité du territoire de la zone d'étude. Pour ce faire plusieurs variables ont été utilisées comme l'occupation des sols ou le bilan hydrique afin de définir le nombre d'échantillons idéal à collecter par type de zone. Aussi, afin d'évaluer la contamination atmosphérique des écosystèmes étudiés, deux types de bioaccumulateurs ont été comparés : les mousses et les lichens. Les lichens épiphytes ont été utilisés comme intégrateur des retombées atmosphériques moyennant sur plusieurs années les apports de contaminants. Ce travail s'est focalisé sur deux contaminants métalliques majeurs, le plomb et le mercure et sur leur analyse élémentaire et isotopique.

*Spatialisation et discrimination des dépôts atmosphériques à méso-échelle en utilisant la composition isotopique du Hg et du Pb dans les lichens des Pyrénées-Atlantiques :*

La mise en place d'un échantillonnage intégrant les différentes caractéristiques d'un territoire qu'elles soient physiques (altitude, distance à l'océan ...) ou liées aux activités anthropiques a permis de définir la distribution et l'origine des contaminations atmosphériques à l'échelle du département des Pyrénées-Atlantiques. Un échantillonnage pluriannuel effectué sur plusieurs sites montre que les variations de concentrations et de compositions isotopiques en mercure dans les lichens ne sont pas significatives. Ces faibles variations peuvent être liées au mode d'accumulation du mercure par les lichens qui se réalise principalement en phase gazeuse et pour laquelle les concentrations en mercure ne varient que très peu au cours du temps. Au contraire le plomb préférentiellement lié aux dépôts humides et secs présente de plus fortes

variations à la fois de concentrations et de compositions isotopiques. Ces variations ne montrent pas de corrélation avec la saison mais correspondraient aux événements pluvieux lessivant les particules à la surface des lichens.

Les zones anthropiques (urbaines et industrielles) se sont révélées plus contaminées que les zones agricoles et forestières confirmant l'impact des activités humaines sur les contaminations des écosystèmes. La composition isotopique en plomb et mercure a permis de confirmer cette information en montrant que les zones agricoles et forestières présentaient des signatures proches du bruit de fond atmosphérique contrairement aux zones urbaines et industrielles. De plus, il est apparu que ce type de zone non anthropisée est plus contaminé au Pays Basque que dans le Béarn et présente des signatures en plomb et en mercure particulières avec notamment la mise en évidence de l'impact des émissions locales liées aux activités métallurgiques (acier). Les lichens prélevés proche de l'émetteur ont permis de déterminer les compositions isotopiques de la source et ainsi de confirmer l'origine de la contamination observée sur le Pays Basque. La combinaison entre les informations apportées par les isotopes du plomb et du mercure montre qu'il est possible de distinguer l'influence de la contamination induite par l'aciérie et d'estimer sa signature sans qu'il soit nécessaire de collecter des échantillons à proximité de la source.

Le traitement statistique des données générées par des modèles de régression multiples ont permis de mettre en relation les concentrations et les signatures isotopiques avec les différents paramètres définissant le territoire. Il en ressort que plomb est principalement corrélé avec le trafic routier confirmant la persistance de la signature des additifs plombés dans l'environnement. Pour le mercure les concentrations ne présentent pas de corrélation significative avec les différents paramètres testés (tissu urbain et industriel, altitude...). Ce résultat est principalement dû à leur relative homogénéité sur le territoire. Par contre la composition isotopique en mercure est corrélée avec les densités urbaines et industrielles confirmant l'impact des activités anthropiques sur les émissions diffuses de mercure.

*Utilisation de différents bioaccumulateurs atmosphériques et des isotopes du Hg et Pb pour déterminer les sources de contamination et les dépôts dans l'écosystème forestier d'Iraty :*

A meso-échelle nous avons pu voir que les variations de compositions isotopiques en plomb et mercure étaient dépendantes du type de zone (urbaine, industrielle, agricole et forestière). A l'échelle de l'écosystème, la forêt d'Iraty s'est montrée appropriée pour évaluer les

phénomènes de transport et de déposition des contaminants atmosphériques au niveau de la zone transfrontalière pyrénéenne. Sur cette zone ont été étudiés deux bioaccumulateurs de la contamination atmosphérique : les lichens et les mousses. La comparaison des concentrations et des signatures isotopiques a permis de mieux comprendre la contamination atmosphérique actuelle et passée. De plus grandes concentrations en mercure ont été observées dans les lichens et principalement sur le versant français. Comme les mousses collectées n'intègrent que la contamination de la dernière année, nous avons pu en déduire que la contamination détectée dans les lichens provenait d'un phénomène plus ancien. En plus d'observer de fortes concentrations en mercure dans les lichens, les signatures isotopiques ont aussi montré un fort fractionnement des isotopes du mercure en lien avec des concentrations croissantes. Historiquement cette zone était et est toujours particulièrement sujette aux feux pastoraux, la composition isotopique en mercure mesurée dans les lichens correspond géographiquement aux zones les plus exposées à ce type de pratique et pourrait donc être induite par les phénomènes de combustion de biomasse.

La composition isotopique du plomb dans ces bioaccumulateurs a également renseigné sur sa signature atmosphérique actuelle intégrée par les mousses, cohérente avec le fond atmosphérique mesuré sur d'autres zones du globe.

Enfin, la comparaison des compositions isotopiques dans les mousses et les lichens non-contaminés et notamment du fractionnement indépendant de la masse montre des signatures différentes. Ces signatures semblent indiquer que ces deux bioaccumulateurs intègrent des proportions différentes de chaque fraction du mercure atmosphérique, les mousses semblant accumuler plus de mercure issu des précipitations.

*Les isotopes du mercure comme indicateur de la dispersion de la pollution minière d'Almadén dans les milieux aquatiques et l'atmosphère :*

Le cas de la zone mercurifère d'Almadén (Espagne) a permis d'étudier la dispersion des contaminations en mercure dans l'atmosphère et dans les milieux aquatiques. A proximité de la mine, les concentrations en mercure retrouvées dans les sédiments et les lichens présentent des niveaux beaucoup plus forts que les sédiments et lichens collectés sur des sites éloignés.

Les isotopes du mercure ont montré que les sédiments et les lichens à proximité de l'ancienne mine présentaient des signatures proches du minerai de cinabre en relation avec les fortes concentrations détectées. En s'éloignant de la mine, les signatures dans les sédiments et les lichens tendent vers le fond géochimique et atmosphérique de la région. Grâce à un modèle de

mélange, la source de contamination en mercure contenue dans les lichens a pu être confirmée comme étant issue de la mine. De plus il semblerait que la signature des isotopes du mercure dans les sédiments ne soit pas altérée au cours de leur transport. La signature en mercure mesurée dans les lichens proviendrait de l'évasion du mercure des sols et des dépôts miniers à proximité de la mine et serait diluée pour atteindre des valeurs proches du fond atmosphérique. La dispersion du mercure dans les sédiments serait quant à elle principalement dû à leur transport et à leur dilution avec des sédiments non-contaminés.

### ***Perspectives***

Les méthodes mises en application dans ce travail étaient en adéquation avec les problématiques énoncées au départ. Le plan d'échantillonnage mis en place a permis de décrire la distribution du mercure et du plomb sur l'ensemble d'un territoire. De plus l'information apportée par la combinaison des isotopes stables du plomb et du mercure s'est avéré pertinente afin de mieux contraindre les sources de contaminations anthropiques. Néanmoins, le modèle de spatialisation final ne permet d'expliquer qu'une partie de l'information mais pourrait permettre en première approche de déceler les variations spatiales sur des zones où les sources de contaminations ne sont pas clairement identifiées. Il serait également souhaitable de mieux contraindre la contamination engendrée par l'aciérie localisée sur le Pays Basque notamment en resserrant le maillage des prélèvements afin d'étudier la dispersion du mercure et du plomb mais également d'autres contaminants à proximité de l'usine tels que les métaux (cuivre, cadmium, nickel, chrome...) ou les composés organiques volatils.

L'étude sur la forêt d'Iraty a montré que les feux de biomasse pourraient être à l'origine de forts fractionnements du mercure. Des études en laboratoire seraient nécessaires afin de mieux comprendre les mécanismes induisant ces fractionnements. Les lichens se sont avérés être de bons bio-moniteurs de la contamination atmosphérique en mercure mais le manque d'information quand à son fractionnement lors de son intégration dans les lichens reste encore à déterminer.

L'information enregistrée par les lichens de la forêt d'Iraty a permis d'identifier une source contamination en mercure passée. Néanmoins, il serait nécessaire de savoir combien de temps cette information demeure pertinente dans les lichens. Les lichens sont connus pour intégrer les métaux un certain temps dans leur tissus mais aussi pour à terme atténuer leur concentrations avec un temps de résidence de 2 à 5 ans (Bačkor and Loppi, 2009). Il parait donc intéressant de savoir quel serait l'impact de cette atténuation sur la signature isotopique en mercure. Est-elle préservée ou tendra-t'elle vers un équilibre avec l'atmosphère environnante?

La méthode d'échantillonnage intégrées et multi-espèce utilisée au cours de cette étude a permis de tracer les sources de contaminations sur un territoire hétérogène ou plusieurs sources de contaminations peuvent être à l'origine de pollutions. La méthode appliquée également sur la zone d'Iraty a permis de mettre en relation les données isotopiques avec les données géographiques recueillies sur la zone et notamment sur les feux pastoraux. Ce type d'approche intégrant les informations géographiques, socio-économiques, écologiques combinés aux teneurs ou signature isotopique des contaminants doit être généralisé et permettre à terme de définir des modèles de distribution spatiale des variations isotopiques à l'échelle d'un territoire défini (« isoscape »).



# *Références*

## *Bibliographiques*





### Références bibliographiques

- Achotegui-Castells, A., Sardans, J., Ribas, À., Peñuelas, J., 2013. Identifying the origin of atmospheric inputs of trace elements in the Prades Mountains (Catalonia) with bryophytes, lichens, and soil monitoring. *Environ. Monit. Assess.* 185, 615–29.
- AFNOR, 2008. Biomonitoring of environment-Determination of Biological Index of Epiphytic Lichens (BIEL).
- Agnan, Y., Séjalon-Delmas, N., Probst, a, 2013. Comparing early twentieth century and present-day atmospheric pollution in SW France: A story of lichens. *Environ. Pollut.* 172, 139–48.
- AirAq, 2007. Evaluation des niveaux de métaux lourds sur les agglomérations de et Bayonne-Anglet- Biarritz ( 64 ) et la zone industrielle de Lacq (64).
- AirAq, 2008. Métaux lourds Évaluation préliminaire des niveaux de métaux lourds sur l ' Aquitaine : 1ère année.
- AirAq, 2011. Campagne de mesures : évaluation préliminaire des métaux lourds en Aquitaine.
- Albarede, F., Telouck, P., Blichert-Toft, J., Boyet, M., Agranier, A., Nelson, B., 2004. Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2725–2744.
- Bačkor, M., Loppi, S., 2009. Interactions of lichens with heavy metals. *Biol. Plant.* 53, 214–222.
- Bargagli, R., Mikhailova, I., 2002. Accumulation of inorganic contaminants. In: *Monitoring with Lichens—monitoring Lichens.* pp. 65–84.
- Bargagli, R., Monaci, F., Borghini, F., 2002. Mosses and lichens as biomonitors of trace metals. A comparison study on *Hypnum cupressiforme* and *Parmelia caperata* in a former mining district in. *Environ. Pollut.* 116, 279–287.
- Barre, J.P.G., Deletraz, G., Frayret, J., Pinaly, H., Donard, O.F.X., Amouroux, D., n.d. Spatialization of atmospheric metals inputs (Cd, Cu, Hg, Pb) over a meso-scale area (Pyrénées-Atlantiques, Southwestern France) using epiphytic lichens biomonitoring.
- Barre, J.P.G., Deletraz, G., Sola-Larranaga, C., Bérail, S., Santamaria, J.M., Donard, O.F.X., Amouroux, D., n.d. Multi-element isotopic approach to assess mercury and lead spatial contamination over a meso-scale area in southwestern France (Pyrénées-Atlantiques).
- Barre, J.P.G., Sola-Larranaga, C., Queipo Abad, S., Deletraz, G., Bérail, S., Tessier, E., Pinaly, H., Elustondo Valencia, D., Santamaria, J.M., De Diego, A., Amouroux, D., 2013. Comparison of the isotopic signature of Hg in two different atmospheric bioaccumulators in the largest Pyrenean beech forest (Iraty Forest, Western Pyrenees, France/Spain).

- Basile, A., Sorbo, S., Aprile, G., 2008. Comparison of the heavy metal bioaccumulation capacity of an epiphytic moss and an epiphytic lichen. *Environ. Pollut.* 151, 401–407.
- Becnel, J., Falgeust, C., Cavalier, T., Gauthreaux, K., Landry, F., Blanchard, M., Beck, M.J., Beck, J.N., 2004. Correlation of mercury concentrations in tree core and lichen samples in southeastern Louisiana. *Microchem. J.* 78, 205–210.
- Berail, S., Tessier, E., Barre, J.P.G., Pedrero Zayas, Z., Amouroux, D., n.d. Precise and direct Hg isotopic composition measurements at ultra- trace level using on line Cold Vapour Generation and Dual Gold-Amalgamation coupled to MC-ICP-MS. prep.
- Bergquist, B. a, Blum, J.D., 2007. Mass-dependent and -independent fractionation of hg isotopes by photoreduction in aquatic systems. *Science* 318, 417–20.
- Bergquist, B. a., Blum, J.D., 2009. The Odds and Evens of Mercury Isotopes: Applications of Mass-Dependent and Mass-Independent Isotope Fractionation. *Elements* 5, 353–357.
- Berzas Nevado, J.J., García Bermejo, L.F., Rodríguez Martín-Doimeadios, R.C., 2003. Distribution of mercury in the aquatic environment at Almadén, Spain. In: *Environmental Pollution*. pp. 261–271.
- Berzas Nevado, J.J., Rodríguez Martín-Doimeadios, R.C., Jimenez Moreno, M., 2009. Mercury speciation in the Valdeazogues River-La Serena Reservoir system: Influence of Almadén (Spain) historic mining activities. *Sci. Total Environ.* 407, 2372–2382.
- Berzas Nevado, J.J., Rodríguez Martín-Doimeadios, R.C., Krupp, E.M., Guzman Bernardo, F.J., Rodríguez Farinas, N., Jimenez Moreno, M., Wallace, D., Patino Roper, M.J., 2011. Comparison of gas chromatographic hyphenated techniques for mercury speciation analysis. *J. Chromatogr. A* 1218, 4545–4551.
- Berzas Nevado, J.J., Rodríguez Martín-Doimeadios, R.C., Mateo, R., Rodríguez Fariñas, N., Rodríguez-Estival, J., Patiño Roper, M.J., 2012. Mercury exposure and mechanism of response in large game using the Almadén mercury mining area (Spain) as a case study. *Environ. Res.* 112, 58–66.
- Biazrov, L.G., 2012. Stable nitrogen isotopes ( $\delta^{15}\text{N}$ ) in thalli of the lichen *Hypogymnia physodes* along a altitudinal gradient in the Khangai Plateau, Mongolia. *Russ. J. Ecol.* 43, 185–190.
- Bigeleisen, J., 1996. Nuclear Size and Shape Effects in Chemical Reactions. *Isotope Chemistry of Heavy Elements. J. Am. Chem. Soc.* 118, 3676–3680.
- Biswas, A., Blum, J.D., Bergquist, B. a, Keeler, G.J., Xie, Z., 2008a. Natural mercury isotope variation in coal deposits and organic soils. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8303–9.

- Biswas, A., Blum, J.D., Keeler, G.J., 2008b. Mercury storage in surface soils in a central Washington forest and estimated release during the 2001 Rex Creek Fire. *Sci. Total Environ.* 404, 129–38.
- Blum, J.D., Bergquist, B. a, 2007. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury. *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 353–9.
- Blum, J.D., Johnson, M.W., Gleason, J.D., Demers, J.D., Landis, M.S., Krupa, S., 2012. Mercury Concentration and Isotopic Composition of Epiphytic Tree Lichens in the Athabasca Oil Sands Region, 1st ed, Alberta Oil Sands. Elsevier Ltd.
- Brunialti, G., Frati, L., 2007. Biomonitoring of nine elements by the lichen *Xanthoria parietina* in Adriatic Italy: a retrospective study over a 7-year time span. *Sci. Total Environ.* 387, 289–300.
- Buchachenko, A., 2001. Magnetic isotope effect: Nuclear spin control of chemical reactions. *J. Phys. Chem. A* 105.
- Buchachenko, A., 2004. Spin biochemistry: magnetic isotope effect in the reaction of creatine kinase with  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ . *J. Phys. Chem. A* 108.
- Buchachenko, A., Ivanov, V., 2007. Magnetic isotope effect for mercury nuclei in photolysis of bis (p-trifluoromethylbenzyl) mercury. *Dokl. Phys. Chem.* 413, 39–41.
- Byun, Y., Cho, M., Namkung, W., Lee, K., Koh, D.J., Shin, D.N., 2010. Insight into the unique oxidation chemistry of elemental mercury by chlorine-containing species: experiment and simulation. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1624–9.
- Caldwell, C. a, Canavan, C.M., Bloom, N.S., 2000. Potential effects of forest fire and storm flow on total mercury and methylmercury in sediments of an arid-lands reservoir. *Sci. Total Environ.* 260, 125–33.
- Carballeira, C.B., Aboal, J.R., Fernández, J. a., Carballeira, a., 2008. Comparison of the accumulation of elements in two terrestrial moss species. *Atmos. Environ.* 42, 4904–4917.
- Carignan, J., Estrade, N., Sonke, J.E., Donard, O.F.X., 2009a. Odd isotope deficits in atmospheric Hg measured in lichens. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5660–4.
- Carignan, J., Estrade, N., Sonke, J.E., Donard, O.F.X., 2009b. Odd isotope deficits in atmospheric Hg measured in lichens. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5660–4.
- Carignan, J., Gariépy, C., 1995. Isotopic composition of epiphytic lichens as a tracer of the sources of atmospheric emissions in southern Québec , Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 4427–4433.

- Carignan, J., Libourel, G., Cloquet, C., Le Forestier, L., 2005. Lead isotopic composition of fly ash and flue gas residues from municipal solid waste combustors in France: implications for atmospheric lead source tracing. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2018–24.
- Carignan, J., Simonetti, A., 2002. Dispersal of atmospheric lead in northeastern North America as recorded by epiphytic lichens 36, 3759–3766.
- Carpi, A., 1997. Mercury from combustion sources: A review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere. *Water. Air. Soil Pollut.* 98, 241–254.
- Carpi, A., Lindberg, S.E., 1998. Application of a Teflon<sup>TM</sup> dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux: tests and results over background soil. *Atmos. Environ.* 32, 873–882.
- Chen, J., Hintelmann, H., Feng, X., Dimock, B., 2012. Unusual fractionation of both odd and even mercury isotopes in precipitation from Peterborough, ON, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 90, 33–46.
- CITEPA, 2009. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France -série sectorielles et analyses étendues 306.
- CITEPA/format SECTEN, 2012. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France series sectorielles et analyses étendues.
- CITEPA/format SECTEN, 2013. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France series sectorielles et analyses étendues.
- Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., 2006. Atmospheric pollutant dispersion around an urban area using trace metal concentrations and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens. *Atmos. Environ.* 40, 574–587.
- Conti, M.E., Cecchetti, G., 2001. Biological monitoring : lichens as bioindicators of air pollution assessment - a review. *Environ. Pollut.* 114, 471–492.
- Cornell, S., Jickells, T., Cape, J., Rowland, A., Duce, R., 2003. Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: a review of methods and data. *Atmos. Environ.* 37, 2173–2191.
- Cuny, D., Davranche, L., Thomas, P., Kempa, M., Haluwyn, C., 2004. Spatial and Temporal Variations of Trace Element Contents in Xanthoria Parietina Thalli Collected in a Highly Industrialized Area in Northern France as an Element for a Future Epidemiological Study. *J. Atmos. Chem.* 49, 391–401.
- Dahlman, L., Persson, J., Palmqvist, K., Näsholm, T., 2004. Organic and inorganic nitrogen uptake in lichens. *Planta* 219, 459–67.

- Demers, J.D., Blum, J.D., Zak, D.R., 2013. Mercury isotopes in a forested ecosystem: Implications for air-surface exchange dynamics and the global mercury cycle. *Global Biogeochem. Cycles* 27, 222–238.
- Dicosty, R.J., Callahan, M. a., Stanturf, J. a., 2006. Atmospheric Deposition and Re-Emission of Mercury Estimated in a Prescribed Forest-Fire Experiment in Florida, USA. *Water. Air. Soil Pollut.* 176, 77–91.
- Dolgoplova, A., Weiss, D., Seltmann, R., Kober, B., Mason, T., Coles, B., Stanley, C., 2006. Use of isotope ratios to assess sources of Pb and Zn dispersed in the environment during mining and ore processing within the Orlovka–Spokoinoe mining site (Russia). *Appl. Geochemistry* 21, 563–579.
- Doucet, F., Carignan, J., 2001. Atmospheric Pb isotopic composition and trace metal concentration as revealed by epiphytic lichens: an investigation related to two altitudinal sections in Eastern. *Atmos. Environ.* 35.
- Elbaz-Poulichet, F., Dezileau, L., Freydier, R., Cossa, D., Sabatier, P., 2011. A 3500-year record of Hg and Pb contamination in a mediterranean sedimentary archive (the Pierre Blanche Lagoon, France). *Environ. Sci. Technol.* 45, 8642–7.
- Elbaz-Poulichet, F., Holliger, P., Huang, W.W., Martin, J.-M., 1984. Lead cycling in estuaries, illustrated by the Gironde estuary, France. *Nature* 308, 409–414.
- EMEP, 2011. Heavy Metals : Transboundary Pollution of the Environment.
- EMEP, 2012. EMEP [WWW Document]. URL [http://www.msceast.org/index.php?option=com\\_content&view=article&id=122&Itemid=53](http://www.msceast.org/index.php?option=com_content&view=article&id=122&Itemid=53) (accessed 4.3.13).
- Engle, M. a, Sexauer Gustin, M., Johnson, D.W., Murphy, J.F., Miller, W.W., Walker, R.F., Wright, J., Markee, M., 2006. Mercury distribution in two Sierran forest and one desert sagebrush steppe ecosystems and the effects of fire. *Sci. Total Environ.* 367, 222–33.
- Epov, V.N., Berail, S., Jimenez-Moreno, M., Perrot, V., Pecheyran, C., Amouroux, D., Donard, O.F.X., 2010. Approach to measure isotopic ratios in species using multicollector-ICPMS coupled with chromatography. *Anal. Chem.* 82, 5652–62.
- Estrade, N., Carignan, J., Donard, O.F.X., 2010a. Isotope tracing of atmospheric mercury sources in an urban area of northeastern France. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6062–7.
- Estrade, N., Carignan, J., Donard, O.F.X., 2011. Tracing and Quantifying Anthropogenic Mercury Sources in Soils of Northern France Using Isotopic Signatures. *Environ. Sci. Technol.* 1235–1242.

- Estrade, N., Carignan, J., Sonke, J.E., Donard, O.F.X., 2009. Mercury isotope fractionation during liquid–vapor evaporation experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 2693–2711.
- Estrade, N., Carignan, J., Sonke, J.E., Donard, O.F.X., 2010b. Measuring Hg Isotopes in Bio-Geo-Environmental Reference Materials. *Geostand. ...* 34, 79–93.
- Ezcurra, a., Benech, B., Echelecou, a., Santamaría, J.M., Herrero, I., Zulueta, E., 2013. Influence of local air flow regimes on the ozone content of two Pyrenean valleys. *Atmos. Environ.* 74, 367–377.
- Feng, X., Foucher, D., Hintelmann, H., Yan, H., He, T., Qiu, G., 2010. Tracing mercury contamination sources in sediments using mercury isotope compositions. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3363–8.
- Feng, X.B., Yin, R.S., Yu, B., Du, B.Y., 2013. Mercury isotope variations in surface soils in different contaminated areas in Guizhou Province, China. *Chinese Sci. Bull.* 58, 249–255.
- Fernández, J.A., Ederra, A., Núñez, E., Martínez-Abaigar, J., Infante, M., Heras, P., Elías, M.J., Mazimpaka, V., Carballeira, A., 2002. Biomonitoring of metal deposition in northern Spain by moss analysis. *Sci. Total Environ.* 300, 115–27.
- Fitzgerald, W.F., Lamborg, C.H., 2003. Geochemistry of mercury in the environment. *Treatise on geochemistry* 9, 107–148.
- Fogel, M., Wooller, M., 2008. Unusually negative nitrogen isotopic compositions ( $\delta^{15}\text{N}$ ) of mangroves and lichens in an oligotrophic, microbially-influenced ecosystem. *Biogeosciences* 5, 1693–1704.
- Foucher, D., Hintelmann, H., 2006. High-precision measurement of mercury isotope ratios in sediments using cold-vapor generation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 384, 1470–1478.
- Foucher, D., Hintelmann, H., 2009. Tracing Mercury Contamination from the Idrija Mining Region (Slovenia) to the Gulf of Trieste Using Hg Isotope Ratio Measurements. *Environ. Sci. Technol.* 43, 33–39.
- Foucher, D., Hintelmann, H., Al, T. a., MacQuarrie, K.T., 2013. Mercury isotope fractionation in waters and sediments of the Murray Brook mine watershed (New Brunswick, Canada): Tracing mercury contamination and transformation. *Chem. Geol.* 336, 87–95.
- Friedli, H.R., Arellano, A.F., Cinnirella, S., Pirrone, N., 2009. Mercury emissions from global biomass burning: spatial and temporal distribution. pp. 1–27.
- Fujii, T., Moynier, F., Albarède, F., 2009. The nuclear field shift effect in chemical exchange reactions. *Chem. Geol.* 267, 139–156.



- Gabriel, M.C., Williamson, D.G., 2004. Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. *Environ. Geochem. Health* 26, 421–34.
- Galsomies, L., Letrouit, M.A., Deschamps, C., Savanne, D., Avnaim, M., 1999. Atmospheric metal deposition in France : initial results on moss calibration from the 1996 biomonitoring. *Sci. Total Environ.* 232, 39–47.
- Gantner, N., Hintelmann, H., Zheng, W., Muir, D.C., 2009. Variations in stable isotope fractionation of Hg in food webs of Arctic lakes. *Environ. Sci. Technol.* 43, 9148–54.
- Garty, J., 2001. Biomonitoring atmospheric heavy metals with lichens: theory and application. *Crit. Rev. Plant Sci.* 20, 309–371.
- Garty, J., Weissman, L., Cohen, Y., 2001. Transplanted lichens in and around the Mount Carmel National Park and the Haifa Bay industrial region in Israel: physiological and chemical responses. *Environ. Res. Sect. A* 85, 159–176.
- Geagea, M.L., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Millet, M., 2008. Tracing of industrial aerosol sources in an urban environment using Pb, Sr, and Nd isotopes. *Environ. Sci. Technol.* 42, 692–8.
- Gehrke, G.E., Blum, J.D., Marvin-DiPasquale, M., 2011. Sources of mercury to San Francisco Bay surface sediment as revealed by mercury stable isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 691–705.
- Gehrke, G.E., Blum, J.D., Meyers, P. a., 2009. The geochemical behavior and isotopic composition of Hg in a mid-Pleistocene western Mediterranean sapropel. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1651–1665.
- Ghosh, S., Schauble, E. a., Lacrampe Couloume, G., Blum, J.D., Bergquist, B. a., 2013. Estimation of nuclear volume dependent fractionation of mercury isotopes in equilibrium liquid–vapor evaporation experiments. *Chem. Geol.* 336, 5–12.
- Ghosh, S., Xu, Y., Humayun, M., Odom, L., 2008. Mass-independent fractionation of mercury isotopes in the environment. *Geochemistry Geophys. Geosystems* 9, 1–10.
- Giordano, S., Adamo, P., Spagnuolo, V., Tretiach, M., Bargagli, R., 2013a. Accumulation of airborne trace elements in mosses, lichens and synthetic materials exposed at urban monitoring stations: towards a harmonisation of the moss-bag technique. *Chemosphere* 90, 292–9.
- Giordano, S., Adamo, P., Spagnuolo, V., Tretiach, M., Bargagli, R., 2013b. Accumulation of airborne trace elements in mosses, lichens and synthetic materials exposed at urban monitoring stations: towards a harmonisation of the moss-bag technique. *Chemosphere* 90, 292–9.



- González-Miqueo, L., Elustondo, D., Lasheras, E., Santamaría, J.M., 2010. Use of native mosses as biomonitors of heavy metals and nitrogen deposition in the surroundings of two steel works. *Chemosphere* 78, 965–71.
- Gosar, M., Pirc, S., Bidovec, M., 1997. Mercury in the Idrija River sediments as a reflection of mining and smelting activities of the Idrija mercury mine. *J. Geochemical Explor.* 58, 125–131.
- Gratz, L.E., Keeler, G.J., Blum, J.D., Sherman, L.S., 2010. Isotopic composition and fractionation of mercury in Great Lakes precipitation and ambient air. *Environ. Sci. Technol.* 44, 7764–70.
- Gray, J.E., Hines, M.E., Higuera, P.L., Adatto, I., Lasorsa, B.K., 2004. Mercury speciation and microbial transformations in mine wastes, stream sediments, and surface waters at the Almadén Mining District, Spain. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4285–92.
- Gray, J.E., Pribil, M.J., Higuera, P.L., 2013a. Mercury isotope fractionation during ore retorting in the Almadén mining district, Spain. *Chem. Geol.*
- Gray, J.E., Pribil, M.J., Van Metre, P.C., Borrok, D.M., Thapalia, A., 2013b. Identification of contamination in a lake sediment core using Hg and Pb isotopic compositions, Lake Ballinger, Washington, USA. *Appl. Geochemistry* 29, 1–12.
- Grousset, F.E., Quétel, C.R., Thomas, B., Buat-Menard, P., Donard, O.F.X., Bucher, A., 1994. Transient Pb Isotopic Signatures in the Western European Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1605–1608.
- Gustin, M., Jaffe, D., 2010. Reducing the uncertainty in measurement and understanding of mercury in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2222–7.
- Gustin, M.S., 2003. Are mercury emissions from geologic sources significant? A status report. *Sci. Total Environ.* 304, 153–67.
- Gustin, M.S., Lindberg, S.E., Weisberg, P.J., 2008. An update on the natural sources and sinks of atmospheric mercury. *Appl. Geochemistry* 23, 482–493.
- Haack, U., Kienholz, B., Reimann, C., Schneider, J., Stumpfl, E., 2004. Isotopic composition of lead in moss and soil of the European Arctic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2613–2622.
- Haack, U.D.O.K., Heinrichs, H., Gutsche, F.H., Plessow, K., 2003. The isotopic composition of anthropogenic Pb in soil profiles of northern Germany: evidence for pollutant. *Water Air Soil Pollut.* 150, 113–134.
- Harmens, H., Norris, D. a, Steinnes, E., Kubin, E., Piispanen, J., Alber, R., Aleksiyenak, Y., Blum, O., Coşkun, M., Dam, M., De Temmerman, L., Fernández, J. a, Frolova, M., Frontasyeva, M., González-Miqueo, L., Grodzińska, K., Jeran, Z., Korzekwa, S., Krmar, M.,

- Kvietkus, K., Leblond, S., Liiv, S., Magnússon, S.H., Mankovská, B., Pesch, R., Rühling, a, Santamaria, J.M., Schröder, W., Spiric, Z., Suchara, I., Thöni, L., Urumov, V., Yurukova, L., Zechmeister, H.G., 2010. Mosses as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: spatial patterns and temporal trends in Europe. *Environ. Pollut.* 158, 3144–56.
- Heaton, T.H.E., 1986. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere : a review. *Chem. Geol.* 59, 87–102.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Biester, H., Lillo, J., Lorenzo, S., 2003. A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district, Spain. In: *Journal of Geochemical Exploration*. pp. 95–104.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Lillo, J., Sánchez-Hernández, J.C., Molina, J.A., Esbrí, J.M., Lorenzo, S., 2006. The Almadén district (Spain): Anatomy of one of the world's largest Hg-contaminated sites. In: *The Science of the Total Environment*. pp. 112–124.
- Higuera, P.L., Mansilla Plaza, L., Lorenzo Álvarez, S., Esbrí Víctor, J.M., 2011. The Almadén mercury mining district. In: Ortiz, J.E., Puche, O., Rábano, I., Mazadiego, L.F. (Eds.), *History of Research in Mineral Resources*. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, pp. 75–88.
- Hines, M.E., Faganeli, J., Adatto, I., Horvat, M., 2006. Microbial mercury transformations in marine, estuarine and freshwater sediment downstream of the Idrija Mercury Mine, Slovenia. *Appl. Geochemistry* 21, 1924–1939.
- Hines, M.E., Horvat, M., Faganeli, J., Bonzongo, J.C.J., Barkay, T., Major, E.B., Scott, K.J., Bailey, E.A., Warwick, J.J., Lyons, W.B., 2000. Mercury biogeochemistry in the Idrija River, Slovenia, from above the mine into the Gulf of Trieste. *Environ. Res.* 83, 129–139.
- Hintelmann, H., Lu, S., 2003. High precision isotope ratio measurements of mercury isotopes in cinnabar ores using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst* 128, 635.
- Hoefs, J., 2009. *Stable isotope geochemistry*. Springer.
- Horvat, M., Jeran, Z., Špirič, Z., Jaćimović, R., Miklavčič, V., 2000a. Mercury and other elements in lichens near the INA Naftaplin gas treatment plant, Molve, Croatia. *J. Environ. Monit.* 2, 139–144.
- Horvat, M., Jeran, Z., Špirič, Z., Jaćimović, R., Miklavčič, V., 2000b. Mercury and other elements in lichens near the INA Naftaplin gas treatment plant, Molve, Croatia. *J. Environ. Monit.* 2, 139–144.
- Huiskes, A., Boschker, H., Lud, D., Moerdijk-Poortvliet, T., 2006. Stable isotope ratios as a tool for assessing changes in carbon and nutrient sources in Antarctic terrestrial ecosystems. *Plant Ecol.* 182, 79–86.

- Jackson, T. a., Muir, D.C.G., 2012. Mass-dependent and mass-independent variations in the isotope composition of mercury in a sediment core from a lake polluted by emissions from the combustion of coal. *Sci. Total Environ.* 417-418, 189–203.
- Jackson, T. a., Whittle, D.M., Evans, M.S., Muir, D.C.G., 2008. Evidence for mass-independent and mass-dependent fractionation of the stable isotopes of mercury by natural processes in aquatic ecosystems. *Appl. Geochemistry* 23, 547–571.
- Jahns, H.M., Miesch, R., 1989. Guide des fougères, mousses et lichens d'Europe, Guides du naturaliste: Delachaux et Niestlé. Delachaux et Niestlé.
- Johansson, C., Norman, M., Burman, L., 2009. Road traffic emission factors for heavy metals. *Atmos. Environ.* 43, 4681–4688.
- Komárek, M., Ettler, V., Chrástný, V., Mihaljevič, M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences : A review 34, 562–577.
- Kritee, K., Barkay, T., Blum, J.D., 2009. Mass dependent stable isotope fractionation of mercury during mer mediated microbial degradation of monomethylmercury. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1285–1296.
- Kritee, K., Blum, J.D., Barkay, T., 2008. Mercury Stable Isotope Fractionation during Reduction of Hg(II) by Different Microbial Pathways. *Environ. Sci. Technol.* 42, 9171–9177.
- Kritee, K., Blum, J.D., Johnson, M.W., Bergquist, B. a, Barkay, T., 2007. Mercury stable isotope fractionation during reduction of Hg(II) to Hg(0) by mercury resistant microorganisms. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1889–95.
- Kularatne, K.I.A., de Freitas, C.R., 2013. Epiphytic lichens as biomonitors of airborne heavy metal pollution. *Environ. Exp. Bot.* 88, 24–32.
- Laffont, L., Sonke, J.E., Maurice, L., Hintelmann, H., Pouilly, M., Sánchez Bacarreza, Y., Perez, T., Behra, P., 2009. Anomalous mercury isotopic compositions of fish and human hair in the Bolivian Amazon. *Environ. Sci. Technol.* 43, 8985–90.
- Laffont, L., Sonke, J.E., Maurice, L., Monrroy, S.L., Chincheros, J., Amouroux, D., Behra, P., 2011. Hg speciation and stable isotope signatures in human hair as a tracer for dietary and occupational exposure to mercury. *Environ. Sci. Technol.* 45, 9910–6.
- Lauretta, D.S., Klaue, B., Blum, J.D., Buseck, P.R., 2001. Mercury Abundances and Isotopic Compositions in the Murchison (CM) and Allende (CV) Carbonaceous Chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 2807–2818.
- Le Roux, G., Aubert, D., Stille, P., Krachler, M., Kober, B., Cheburkin, A., Bonani, G., Shotyk, W., 2005. Recent atmospheric Pb deposition at a rural site in southern Germany assessed

- using a peat core and snowpack, and comparison with other archives. *Atmos. Environ.* 39, 6790–6801.
- Lee, Y., Lim, H., Yoon, H., 2009. Carbon and nitrogen isotope composition of vegetation on King George Island, maritime Antarctic. *Polar Biol.* 32, 1607–1615.
- Leermakers, M., Meuleman, C., Baeyens, W., 1996. Mercury Distribution and Fluxes in Lake Baikal. In: Baeyens, W., Ebinghaus, R., Vasiliev, O. (Eds.), *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances SE - 15*, NATO ASI Series. Springer Netherlands, pp. 303–315.
- Lefticariu, L., Blum, J.D., Gleason, J.D., 2011. Mercury isotopic evidence for multiple mercury sources in coal from the Illinois Basin. *Environ. Sci. Technol.* 45, 1724–1729.
- Li, Q., Cheng, H., Zhou, T., Lin, C., Guo, S., 2012. The estimated atmospheric lead emissions in China, 1990–2009. *Atmos. Environ.* 60, 1–8.
- Lin, C., Pehkonen, S., 1999. The chemistry of atmospheric mercury: a review. *Atmos. Environ.* 33, 2067–2079.
- Lindberg, S., Bullock, R., Ebinghaus, R., Engstrom, D.R., Feng, X., Fitzgerald, W.F., Pirrone, N., Prestbo, E.M., Seigneur, C., 2007. A synthesis of Progress and Uncertainties in Attributing the Sources of Mercury in Deposition. *Ambio* 36, 19–32.
- Liu, J., Feng, X., Yin, R., Zhu, W., Li, Z., 2011. Mercury distributions and mercury isotope signatures in sediments of Dongjiang, the Pearl River Delta, China. *Chem. Geol.* 287, 81–89.
- Loppi, S., Pirintsos, S., 2003. Epiphytic lichens as sentinels for heavy metal pollution at forest ecosystems (central Italy). *Environ. Pollut.* 121, 327–332.
- Ma, J., Hintelmann, H., Kirk, J.L., Muir, D.C.G., 2013. Mercury concentrations and mercury isotope composition in lake sediment cores from the vicinity of a metal smelting facility in Flin Flon, Manitoba. *Chem. Geol.* 336, 96–102.
- Manhes, G., Minster, J., Allegre, C., 1978. Comparative uranium-thorium-lead and rubidium-strontium study of the Saint Severin amphoterite: consequences for early solar system chronology. *Earth Planet. Sci. Lett.* 39, 14–24.
- Mather, T. a, Pyle, D.M., 2004. Volcanic emissions of mercury to the atmosphere: global and regional inventories. *Comment. Sci. Total Environ.* 327, 323–9; author reply 331–3.
- Mead, C., Lyons, J.R., Johnson, T.M., Anbar, A.D., 2013. Unique Hg Stable Isotope Signatures of Compact Fluorescent Lamp-Sourced Hg. *Environ. Sci. Technol.* 47, 2542–2547.

- Mil-Homens, M., Blum, J., Canário, J., Caetano, M., Costa, A.M., Lebreiro, S.M., Trancoso, M., Richter, T., de Stigter, H., Johnson, M., Branco, V., Cesário, R., Mouro, F., Mateus, M., Boer, W., Melo, Z., 2013a. Tracing anthropogenic Hg and Pb input using stable Hg and Pb isotope ratios in sediments of the central Portuguese Margin. *Chem. Geol.* 336, 62–71.
- Mil-Homens, M., Blum, J.D., Canario, J., Caetano, M., Costa, A.M., Lebreiro, S.M., Trancoso, M., Richter, T., de Stigter, H., Johnson, M., Branco, V., Cesario, R., Mouro, F., Mateus, M., Boer, W., Melo, Z., 2013b. Tracing anthropogenic Hg and Pb input using stable Hg and Pb isotope ratios in sediments of the central Portuguese Margin. *Chem. Geol.* 336, 62–71.
- Millan, R., Gamarra, R., Schmid, T., Sierra, M.J., Quejido, A.J., Sanchez, D.M., Cardona, A.I., Fernandez, A., Vera, R., 2006. Mercury content in vegetation and soils of the Almaden mining area (Spain). *Sci. Total Environ.* 368, 79–87.
- Millot, R., Allègre, C.-J., Gaillardet, J., Roy, S., 2004. Lead isotopic systematics of major river sediments: a new estimate of the Pb isotopic composition of the Upper Continental Crust. *Chem. Geol.* 203, 75–90.
- Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, 2008. Plan de Protection des Forêts contre l'incendie.
- Ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie, 2013. Registre Français des Emissions Polluantes [WWW Document]. URL <http://www.irep.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php>
- Moldovan, M., Veschambre, S., Amouroux, D., Bénech, B., Donard, O.F.X., 2007. Platinum, palladium, and rhodium in fresh snow from the Aspe Valley (Pyrenees Mountains, France). *Environ. Sci. Technol.* 41, 66–73.
- Molina, J.A., Oyarzun, R., Esbri, J.M., Higuera, P., 2006. Mercury accumulation in soils and plants in the Almaden mining district, Spain: one of the most contaminated sites on Earth. *Environ. Geochem. Health* 28, 487–498.
- Monna, F., Bouchaou, L., Rambeau, C., Losno, R., Brugier, O., Dongarrà, G., Chateau, C., 2011. Lichens Used as Monitors of Atmospheric Pollution Around Agadir (Southwestern Morocco) — A Case Study Predating Lead-Free Gasoline. *Water Air Soil Pollut.* 223, 1263–1274.
- Monna, F., Galop, D., Carozza, L., Tual, M., Beyrie, a, Marembert, F., Chateau, C., Dominik, J., Grousset, F.E., 2004. Environmental impact of early Basque mining and smelting recorded in a high ash minerogenic peat deposit. *Sci. Total Environ.* 327, 197–214.
- Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I.W., Cundy, A.B., Lewis, J.T., 1997. Pb Isotopic Composition of Airborne Particulate Material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb Pollution Sources in Urban Areas. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2277–2286.

- Nash III, T.H., 1989. Metal tolerance in lichens. In: Shaw, A.J. (Ed.), *Metal Tolerance in Plants :Evolutionary Aspects*. Boca Raton, FL., pp. 119–131.
- Nash III, T.H., 1996. Nutrients, elemental accumulation and mineral cycling. In: Nash III, T.H. (Ed.), *Lichen Biology*. Cambridge, pp. 136–153.
- Nash III, T.H., Egan, R.S., 1988. The biology of lichens and bryophytes. *Lichens, Bryophyt. Air Qual. Bibl. Lichenol* 30, 11–22.
- Nimis, P.L., Andreussi, S., Pittao, E., 2001. The performance of two lichen species as bioaccumulators of trace metals. *Sci. Total Environ.* 275, 43–51.
- Nriagu, J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338, 47–49.
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Fudala, J., Strzelecka-jastrzab, E., Hlawiczka, S., Panasiuk, D., Nitter, S., Pregger, T., Pfeiffer, H., Friedrich, R., 2007. Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe 41, 8557–8566.
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Steenhuisen, F., Wilson, S., 2006. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000.
- Pacyna, J.M., 1986. Atmospheric trace elements from natural and anthropogenic sources, *Toxic Metals in the Atmosphere*. New York: Wiley.
- Pacyna, J.M., Pacyna, E.G., 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev.* 9, 269–298.
- Pacyna, J.M., Pacyna, E.G., Aas, W., 2009. Changes of emissions and atmospheric deposition of mercury, lead, and cadmium. *Atmos. Environ.* 43, 117–127.
- Pearson, J., Wells, D.M., Sellar, K.J., Bennett, A., Soares, A., Woodall, J., Ingrouille, M.J., 2000. Traffic exposure increases natural  $^{15}\text{N}$  and heavy metal concentrations in mosses. *New Phytol.* 147, 317–326.
- Perrot, V., Epov, V.N., Pastukhov, M. V, Grebenshchikova, V.I., Zouiten, C., Sonke, J.E., Husted, S., Donard, O.F.X., Amouroux, D., 2010. Tracing sources and bioaccumulation of mercury in fish of Lake Baikal--Angara River using Hg isotopic composition. *Environ. Sci. Technol.* 44, 8030–7.
- Perrot, V., Pastukhov, M. V, Epov, V.N., Husted, S., Donard, O.F.X., Amouroux, D., 2012. Higher mass-independent isotope fractionation of methylmercury in the pelagic food web of lake baikal (Russia). *Environ. Sci. Technol.* 46, 5902–11.



- Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R.B., Friedli, H.R., Leaner, J., Mason, R., Mukherjee, a. B., Stracher, G.B., Streets, D.G., Telmer, K., 2010a. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 5951–5964.
- Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R.B., Friedli, H.R., Leaner, J., Mason, R., Mukherjee, A.B., Stracher, G.B., Streets, D.G., 2010b. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 5951–5964.
- Point, D., Sonke, J.E., Day, R.D., Roseneau, D.G., Hobson, K.A., Vander Pol, S.S., Moors, A.J., Pugh, R.S., Donard, O.F.X., Becker, P.R., 2011. Methylmercury photodegradation influenced by sea-ice cover in Arctic marine ecosystems. *Nat. Geosci.* 4, 188–194.
- Proemse, B.C., Mayer, B., 2012. Tracing Industrial Nitrogen and Sulfur Emissions in the Athabasca Oil Sands Region Using Stable Isotopes, 1st ed, Alberta Oil Sands. Elsevier Ltd.
- Qiu, G., Feng, X., Wang, S., Shang, L., 2005. Mercury and methylmercury in riparian soil, sediments, mine-waste calcines, and moss from abandoned Hg mines in east Guizhou province, southwestern China. *Appl. Geochemistry* 20, 627–638.
- Reimann, C., de Caritat, P., 1998. Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer.
- Ribeiro Guevara, S., Bubach, D., Arribère, M., 2004. Mercury in lichens of Nahuel Huapi National Park, Patagonia, Argentina. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 261, 679–687.
- Richardson, G.M., Garrett, R., Mitchell, I., Mah-Paulson, M., Hackbarth, T., 2001. Critical review on natural global and regional emissions of six trace metals to the atmosphere.
- Rizzio, E., Bergamaschi, L., 2001. Trace elements determination in lichens and in the airborne particulate matter for the evaluation of the atmospheric pollution in a region of northern Italy. *Environ. Int.* 26, 543–549.
- Robache, A., 2000. Caractérisation des aérosols dans l'air ambiant : application à la recherche de sources. Université de Lille 1.
- Rodríguez Martín-Doimeadios, R.C., Wasserman, J.C., García Bermejo, L.F., Amouroux, D., Berzas Nevado, J.J., Donard, O.F.X., 2000. Chemical availability of mercury in stream sediments from the Almadén area, Spain. *J. Environ. Monit.* 2, 360–366.
- Rodríguez-González, P., Epov, V.N., Bridou, R., Tessier, E., Guyoneaud, R., Monperrus, M., Amouroux, D., 2009. Species-specific stable isotope fractionation of mercury during Hg(II) methylation by an anaerobic bacteria (*Desulfobulbus propionicus*) under dark conditions. *Environ. Sci. Technol.* 43, 9183–9188.

- Rolison, J.M., Landing, W.M., Luke, W., Cohen, M., Salters, V.J.M., 2013a. Isotopic composition of species-specific atmospheric Hg in a coastal environment. *Chem. Geol.* 336, 37–49.
- Rolison, J.M., Landing, W.M., Luke, W., Cohen, M., Salters, V.J.M., 2013b. Isotopic composition of species-specific atmospheric Hg in a coastal environment. *Chem. Geol.* 336, 37–49.
- Roy, S., 1996. Utilisation des isotopes du Pb et du Sr comme traceurs des apports anthropiques et naturels dans les précipitations et les rivières du Bassin de Paris. Université de Paris 7.
- Russell Flegal, A., Gallon, C., Hibdon, S., Kuspa, Z.E., Laporte, L.F., 2010. Declining-but persistent-atmospheric contamination in central California from the resuspension of historic leaded gasoline emissions as recorded in the lace lichen (*Ramalina menziesii* Taylor) from 1892 to 2006. *Environ. Sci. Technol.* 44, 5613–5618.
- Rusu, A.-M., Jones, G.C., Chimonides, P.D.J., Purvis, O.W., 2006. Biomonitoring using the lichen *Hypogymnia physodes* and bark samples near Zlatna, Romania immediately following closure of a copper ore-processing plant. *Environ. Pollut.* 143, 81–8.
- Rytuba, J.J., 2000. Mercury mine drainage and processes that control its environmental impact. *Sci. Total Environ.* 260, 57–71.
- Sardans, J., Penuelas, J., 2005. Trace element accumulation in the moss *Hypnum cupressiforme* Hedw. and the trees *Quercus ilex* L. and *Pinus halepensis* Mill. in Catalonia. *Chemosphere* 60, 1293–1307.
- Sarret, G., Manceau, A., Cuny, D., Van Haluwyn, C., Déruelle, S., Hazemann, J.-L., Soldo, Y., Eybert-Bérard, L., Menthonnex, J.-J., 1998. Mechanisms of lichen resistance to metallic pollution. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3325–3330.
- Scerbo, R., Ristori, T., Possenti, L., Lampugnani, L., Barale, R., Barghigiani, C., 2002. Lichen (*Xanthoria parietina*) biomonitoring of trace element contamination and air quality assessment in Pisa Province (Tuscany, Italy). *Sci. Total Environ.* 286, 27–40.
- Schauble, E., 2007. Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 2170–2189.
- Schauble, E.A., 2004. Applying stable isotope fractionation theory to new systems. *Rev. Mineral. geochemistry* 55, 65–111.
- Schröder, W., Holy, M., Pesch, R., Harmens, H., Ilyin, I., Steinnes, E., Alber, R., Aleksiyenak, Y., Blum, O., Coşkun, M., Dam, M., Temmerman, L., Frolova, M., Frontasyeva, M., Miqueo, L.G., Grodzińska, K., Jeran, Z., Korzekwa, S., Krmar, M., Kubin, E., Kvietkus, K., Leblond, S., Liiv, S., Magnússon, S., Maňkiovská, B., Piispanen, J., Rühling, Å., Santamaria,



- J., Spiric, Z., Suchara, I., Thöni, L., Urumov, V., Yurukova, L., Zechmeister, H.G., 2010. Are cadmium, lead and mercury concentrations in mosses across Europe primarily determined by atmospheric deposition of these metals? *J. Soils Sediments* 10, 1572–1584.
- Schroeder, W., Munthe, J., 1998. Atmospheric mercury—an overview. *Atmos. Environ.* 32, 809–822.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2012. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons.
- Selin, N.E., 2009. Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review. *Annu. Rev. Environ. Resour.* 34, 43–63.
- Selin, N.E., Jacob, D.J., Park, R.J., Yantosca, R.M., Strode, S., Jaeglé, L., Jaffe, D., 2007. Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: Global constraints from observations. *J. Geophys. Res.* 112, 1–14.
- Sen, I.S., Peucker-Ehrenbrink, B., 2012. Anthropogenic Disturbance of Element Cycles at the Earth's Surface. *Environ. Sci. Technol.* 46, 8601–8609.
- Senn, D.B., Chesney, E.J., Blum, J.D., Bank, M.S., Maage, A., Shine, J.P., 2010. Stable isotope (N, C, Hg) study of methylmercury sources and trophic transfer in the northern gulf of Mexico. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1630–7.
- Sensen, M., Richardson, D., 2002. Mercury levels in lichens from different host trees around a chlor-alkali plant in New Brunswick, Canada. *Sci. Total Environ.* 293, 31–45.
- Sherman, L.S., Blum, J.D., Johnson, K.P., Keeler, G.J., Barres, J. a., Douglas, T. a., 2010. Mass-independent fractionation of mercury isotopes in Arctic snow driven by sunlight. *Nat. Geosci.* 3, 173–177.
- Sherman, L.S., Blum, J.D., Keeler, G.J., Demers, J.D., Dvonch, J.T., 2012. Investigation of local mercury deposition from a coal-fired power plant using mercury isotopes. *Environ. Sci. Technol.* 46, 382–90.
- Sherman, L.S., Blum, J.D., Nordstrom, D.K., McCleskey, R.B., Barkay, T., Vetriciani, C., 2009. Mercury isotopic composition of hydrothermal systems in the Yellowstone Plateau volcanic field and Guaymas Basin sea-floor rift. *Earth Planet. Sci. Lett.* 279, 86–96.
- Sierra, M.J., Millan, R., Esteban, E., 2009. Mercury uptake and distribution in *Lavandula stoechas* plants grown in soil from Almaden mining district (Spain). *Food Chem. Toxicol.* 47, 2761–2767.
- Smith, C.N., Kesler, S.E., Blum, J.D., Rytuba, J.J., 2008. Isotope geochemistry of mercury in source rocks, mineral deposits and spring deposits of the California Coast Ranges, USA. *Earth Planet. Sci. Lett.* 269, 399–407.

- Smith, C.N., Kesler, S.E., Klaue, B., Blum, J.D., 2005. Mercury isotope fractionation in fossil hydrothermal systems. *Geology* 33, 825–828.
- Solga, A., Burkhardt, J., Zechmeister, H.G., Frahm, J.-P., 2005. Nitrogen content,  $^{15}\text{N}$  natural abundance and biomass of the two pleurocarpous mosses *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. and *Scleropodium purum* (Hedw.) Limpr. in relation to atmospheric nitrogen deposition. *Environ. Pollut.* 134, 465–473.
- Sonke, J.E., 2011. A global model of mass independent mercury stable isotope fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 4577–4590.
- Sonke, J.E., Schäfer, J., Chmeleff, J., Audry, S., Blanc, G., Dupré, B., 2010. Sedimentary mercury stable isotope records of atmospheric and riverine pollution from two major European heavy metal refineries. *Chem. Geol.* 279, 90–100.
- Sonke, J.E., Zambardi, T., Toutain, J.-P., 2008. Indirect gold trap–MC-ICP-MS coupling for Hg stable isotope analysis using a syringe injection interface. *J. Anal. At. Spectrom.* 23, 569–573.
- Spiro, B., Weiss, D.J., Purvis, O.W., Mikhailova, I., Williamson, B.J., Coles, B.J., Udachin, V., 2004. Lead isotopes in lichen transplants around a Cu smelter in Russia determined by MC-ICP-MS reveal transient records of multiple sources. *Environ. Sci. Technol.* 38, 6522–8.
- St. Louis, V.L., Rudd, J.W.M., Kelly, C.A., Hall, B.D., Rolfhus, K.R., Scott, K.J., Lindberg, S.E., Dong, W., 2001. Importance of the forest canopy to fluxes of methyl mercury and total mercury to boreal ecosystems. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3089–3098.
- Sternbeck, J., Sjödin, Å., Andréasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies. *Atmos. Environ.* 36, 4735–4744.
- Stetson, S.J., Gray, J.E., Wanty, R.B., Macalady, D.L., 2009. Isotopic variability of mercury in ore, mine-waste calcine, and leachates of mine-waste calcine from areas mined for mercury. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7331–7336.
- Sun, R., Heimbürger, L.-E., Sonke, J.E., Liu, G., Amouroux, D., Berail, S., 2013. Mercury stable isotope fractionation in six utility boilers of two large coal-fired power plants. *Chem. Geol.* 336, 103–111.
- Sunderland, E.M., Mason, R.P., 2007. Human impacts on open ocean mercury concentrations. *Global Biogeochem. Cycles* 21.
- Szczepaniak, K.Å., Biziuk, M., 2003. Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution. *Environ. Res.* 93, 221–230.

- Teresa de la Cruz, M., Laborda, F., Callén, M.S., López, J.M., Mastral, A.M., 2009. Study of Pb sources by Pb isotope ratios in the airborne PM(10) of Zaragoza, Spain. *J. Environ. Monit.* 11, 2052–2057.
- Thorpe, A., Harrison, R.M., 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. *Sci. Total Environ.* 400, 270–282.
- Urey, H.C., 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.* 562–581.
- Véron, A., Flament, P., Bertho, M., 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmos. Environ.* 33, 3377–3388.
- Veschambre, S., 2006. [tel-00118082, v1] Caractérisation et quantification des Eléments Traces Métalliques dans les dépôts et les particules atmosphériques de la vallée d'Aspe - Mise en place d'indicateurs de la Qualité de l'Air. UPPA.
- Veschambre, S., Moldovan, M., Amouroux, D., Miguel, J., Ulecia, S., Benech, B., Etchelecou, A., Losno, R., Donard, O.F., Pinel-raffaitin, P., 2008. Apports atmosphériques des éléments traces métalliques dans la vallée d'Aspe et le tunnel niveau de contamination et évaluation des sources d'émissions Import of atmospheric trace metal elements in the Aspe valley and Somport tunnel ( Pyrénées Atlantiques. *Pollut. Atmosphérique* 198-199, 215–234.
- Veysseyre, A.M., Bollhöfer, A.F., Rosman, K.J.R., Ferrari, C.P., Boutron, C.F., 2001. Tracing the origin of pollution in French Alpine snow and aerosols using lead isotopic ratios. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4463–4469.
- Walther, D.A., Ramelow, G.J., Beck, J.N., 1990. Temporal changes in metal levels of the lichens. *Water Air Soil Pollut.* 53, 189–200.
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217–1232.
- Weiss, D., Shotyk, W., Appleby, P.G., Kramers, J.D., Cheburkin, A.K., 1999. Atmospheric Pb Deposition since the Industrial Revolution Recorded by Five Swiss Peat Profiles: Enrichment Factors, Fluxes, Isotopic Composition, and Sources. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1340–1352.
- Wiederhold, J., Smith, R., Siebner, H., Jew, A., Bown Jr, G., Bourdon, B., Kretzschmar, R., 2013. Mercury isotope signatures as tracers for Hg cycling at the New Idria Hg mine. *Environ. Sci. Technol.* 47, 6137–6145.
- Wiederhold, J.G., Cramer, C.J., Daniel, K., Infante, I., Bourdon, B., Kretzschmar, R., 2010. Equilibrium mercury isotope fractionation between dissolved Hg(II) species and thiol-bound Hg. *Environ. Sci. Technol.* 44, 4191–4197.

- Witt, E.L., Kolka, R.K., Nater, E. a, Wickman, T.R., 2009. Forest fire effects on mercury deposition in the boreal forest. *Environ. Sci. Technol.* 43, 1776–82.
- Wolterbeek, B., 2002. Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives. *Environ. Pollut.* 120, 11–21.
- Woodruff, L.G., Cannon, W.F., 2010. Immediate and long-term fire effects on total mercury in forests soils of northeastern Minnesota. *Environ. Sci. Technol.* 44, 5371–5376.
- Wu, Y., Zhou, Q., Adriano, D.C., 1991. Interim environmental guidelines for cadmium and mercury in soils of China. *Water. Air. Soil Pollut.* 57, 733–743.
- Xin, M., Gustin, M.S., 2007. Gaseous elemental mercury exchange with low mercury containing soils: Investigation of controlling factors. *Appl. Geochemistry* 22, 1451–1466.
- Yang, L., Sturgeon, R.E., 2009. Isotopic fractionation of mercury induced by reduction and ethylation. *Anal. Bioanal. Chem.* 393, 377–85.
- Yin, R., Feng, X., Meng, B., 2013a. Stable Mercury Isotope Variation in Rice Plants (*Oryza sativa* L.) from the Wanshan Mercury Mining District, SW China. *Environ. Sci. Technol.* 47, 2238–2245.
- Yin, R., Feng, X., Shi, W., 2010a. Application of the stable-isotope system to the study of sources and fate of Hg in the environment: A review. *Appl. Geochemistry* 25, 1467–1477.
- Yin, R., Feng, X., Shi, W., 2010b. Application of the stable-isotope system to the study of sources and fate of Hg in the environment: A review. *Appl. Geochemistry* 25, 1467–1477.
- Yin, R.S., Feng, X.B., Wang, J.X., Li, P., Liu, J.L., Zhang, Y., Chen, J.B., Zheng, L.R., Hu, T.D., 2013b. Mercury speciation and mercury isotope fractionation during ore roasting process and their implication to source identification of downstream sediment in the Wanshan mercury mining area, SW China. *Chem. Geol.* 336, 72–79.
- Young, E.D., Galy, A., Nagahara, H., 2002. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 1095–1104.
- Zambardi, T., Sonke, J.E., Toutain, J.P., Sortino, F., Shinohara, H., 2009. Mercury emissions and stable isotopic compositions at Vulcano Island (Italy). *Earth Planet. Sci. Lett.* 277, 236–243.
- Zheng, W., Foucher, D., Hintelmann, H., 2007. Mercury isotope fractionation during volatilization of Hg(0) from solution into the gas phase. *J. Anal. At. Spectrom.* 22, 1097–1104.
- Zheng, W., Hintelmann, H., 2009. Mercury isotope fractionation during photoreduction in natural water is controlled by its Hg/DOC ratio. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6704–6715.

Zheng, W., Hintelmann, H., 2010a. Isotope fractionation of mercury during its photochemical reduction by low-molecular-weight organic compounds. *J. Phys. Chem. A* 114, 4246–4253.

Zheng, W., Hintelmann, H., 2010b. Nuclear field shift effect in isotope fractionation of mercury during abiotic reduction in the absence of light. *J. Phys. Chem. A* 114, 4238–45.

# Annexes



# **Annexe 1 :**

*Concentrations en Hg, Pb, Cu et Cd et  
compositions isotopique en Pb, Hg et N mesurées  
dans les lichens épiphytes des Pyrénées-  
Atlantiques*





Coordonnées, concentrations en Hg, Pb, Cu et Cd en mg/kg, composition isotopique en Hg (‰), rapport isotopique du Pb, signature isotopique et concentration en azote dans les lichens des Pyrénées-Atlantiques.

	Longitude	Latitude	Hg	Pb	Cu	Cd	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$\delta^{15}\text{N}$	%N
			mg/kg				‰					‰	
<b>ANG</b>	01°31'43,0"O	43°28'35,7"N	0.156	23.8	11.6	0.666	-2.00	-0.38	-0.41	2.118	1.146	-8.49	1.50
<b>BAB 1</b>	01°32'59.0"O	43°28'00.0"N	0.147	9.0	6.7	0.422	-2.09	-0.36	-0.41	2.109	1.153	-8.25	0.96
<b>BAB 2</b>	01°30'57.2"O	43°30'48.6"N	0.158	6.4	17.2	0.169	-1.55	-0.27	-0.22	2.107	1.155	-6.81	1.69
<b>BAY</b>	01°28'17,7"O	43°29'35,7"N	0.161	15.8	13.7	0.491	-1.15	-0.36	-0.36	2.117	1.143	-7.11	1.45
<b>BILL</b>	00°23'24"O	43°18'38"N	0.097	3.7	8.5	-	-1.80	-0.28	-0.25	2.122	1.140	-8.48	1.79
<b>BOU</b>	01°28'51,8"O	43°31'09,1"N	0.205	15.2	11.2	0.436	-1.38	-0.29	-0.25	2.115	1.147	-10.73	1.71
<b>CIB</b>	01°40'59,4"O	43°22'55,3"N	0.112	9.5	9.8	0.897	-1.87	-0.21	-0.16	2.112	1.149	-6.41	1.23
<b>HEN</b>	01°46'12,1"O	43°21'53,6"N	0.123	18.6	7.6	0.242	-1.34	-0.12	-0.12	2.106	1.157	-5.76	2.72
<b>JUR</b>	00°24'04"O	43°17'38"N	0.067	2.7	7.0	0.519	-1.34	-0.25	-0.15	2.115	1.149	-8.71	1.80
<b>LONS</b>	00°23'36"O	43°19'22"N	0.134	8.5	5.8	-	-2.06	-0.37	-0.39	2.119	1.143	-8.98	1.54
<b>LSC</b>	00°37'17"O	43°22'36"N	0.172	11.7	9.7	-	-2.08	-0.44	-0.44	2.131	1.128	-8.91	1.68
<b>MOUR</b>	00°36'40"O	43°11'32"N	0.080	1.6	7.9	-	-1.30	-0.28	-0.33	2.105	1.158	-9.47	1.71
<b>OLORON</b>	00°46'19"O	43°29'12"N	0.068	19.4	7.9	-	-1.69	-0.20	-0.19	2.141	1.122	-8.08	1.44
<b>ORTHEZ</b>	00°23'08"O	43°17'45"N	0.102	11.8	11.4	-	-2.11	-0.25	-0.19	2.121	1.140	-3.77	3.60
<b>PAU 1</b>	00°23'08"O	43°17'45"N	0.086	3.9	8.0	0.190	-1.80	-0.61	-0.56	2.109	1.155	-11.07	2.19
<b>PAU 2</b>	00°21'37"O	43°17'46"N	0.098	8.6	7.7	0.247	-1.50	-0.29	-0.25	2.116	1.148	-8.38	1.79
<b>PAU 3</b>	00°22'29"O	43°18'14"N	0.077	4.5	8.2	-	-1.58	-0.25	-0.19	2.117	1.145	-5.91	2.03
<b>PAU 4</b>	00°21'38"O	43°20'10"N	0.117	2.6	4.3	-	-2.28	-0.32	-0.37	2.121	1.140	-8.34	1.31
<b>SJL</b>	01°39'18,3"O	43°23'26,1"N	0.146	17.0	16.7	0.284	-1.37	-0.32	-0.33	2.113	1.148	-7.28	2.26
<b>URR</b>	01°42'23,0"O	43°22'04,2"N	0.158	35.8	11.8	0.341	-1.63	-0.30	-0.25	2.110	1.152	-7.36	2.07

Coordonnées, concentrations en Hg, Pb, Cu et Cd en mg/kg, composition isotopique en Hg (‰), rapport isotopique du Pb, signature isotopique et concentration en azote dans les lichens des Pyrénées-Atlantiques (suite).

	Longitude	Latitude	Hg	Pb	Cu	Cd	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$\delta^{15}\text{N}$	%N
			mg/kg				‰					‰	
<b>BAB 3</b>	01°29'32,1"O	43°33'07,2"N	0.186	12.9	10.7	0.389	-0.83	-0.42	-0.36	2.112	1.149	-10.56	1.90
<b>CAPP 4</b>	00°26'46"O	43°18'58"N	0.074	4.1	4.9	-	-1.23	-0.36	-0.29	2.099	1.167	-8.42	1.36
<b>CAPP 5</b>	00°23'12"O	43°19'44"N	0.166	18.1	9.1	0.440	-2.37	-0.45	-0.49	2.123	1.141	-10.66	2.24
<b>CAPP 6</b>	00°21'51"O	43°18'46"N	0.138	14.5	9.2	-	-1.54	-0.23	-0.27	2.139	1.122	-7.06	2.30
<b>CAPP 7</b>	00°20'04"O	43°18'24"N	0.138	4.2	10.5	-	-1.34	-0.27	-0.27	2.126	1.135	-7.20	2.64
<b>CAPP 8</b>	00°26'22"O	43°18'28"N	0.039	0.7	4.4	-	-0.96	-0.24	-0.21	2.104	1.161	-9.18	1.65
<b>CAPP 9</b>	00°24'41"O	43°23'06"N	0.085	4.8	2.8	-	-2.03	-0.34	-0.36	2.122	1.140	-10.05	1.06
<b>CAPP BER</b>	00°17'56"O	43°19'41"N	0.148	9.5	8.2	-	-2.56	-0.46	-0.45	2.127	1.134	-9.92	1.91
<b>LACQ 01</b>	00°35'43"O	43°25'11"N	0.147	5.4	7.5	0.225	-2.02	-0.39	-0.41	-	-	-8.90	1.92
<b>LACQ 10</b>	00°33'53"O	43°22'55"N	0.114	3.2	8.6	0.248	-1.91	-0.27	-0.32	2.105	1.157	-10.49	1.93
<b>LACQ 02</b>	00°35'41"O	43°24'48"N	0.115	2.2	6.5	0.089	-2.35	-0.43	-0.40	2.108	1.154	-8.66	2.12
<b>LACQ 03</b>	00°37'20"O	43°24'04"N	0.084	7.7	9.5	0.543	-2.10	-0.35	-0.26	2.102	1.164	-6.20	2.38
<b>LACQ 04</b>	00°36'31"O	43°25'20"N	0.126	8.6	8.1	-	-2.28	-0.45	-0.41	2.121	1.141	-9.58	2.21
<b>LACQ 05</b>	00°38'48"O	43°24'19"N	0.107	4.3	8.9	-	-2.03	-0.32	-0.30	2.107	1.156	-10.14	1.74
<b>LACQ 06</b>	00°38'36"O	43°23'49"N	0.162	2.5	7.2	-	-2.34	-0.37	-0.29	2.114	1.148	-7.75	2.02
<b>LACQ 09</b>	00°41'24"O	43°22'45"N	0.174	17.5	4.0	-	-2.22	-0.42	-0.42	2.114	1.148	-9.93	1.47
<b>ZI 1</b>	01°25'35,0"O	43°29'26,9"N	0.202	19.7	14.1	4.879	-1.19	-0.26	-0.25	2.111	1.150	-4.04	1.49
<b>ZI 2</b>	01°29'45,4"O	43°29'18,3"N	0.219	22.9	18.8	0.426	-0.78	-0.34	-0.28	2.117	1.144	-9.02	1.49
<b>ZI 3</b>	01°30'52,6"O	43°28'00,2"N	0.165	29.6	15.3	0.418	-1.23	-0.24	-0.21	2.111	1.150	-6.74	1.16
<b>ZI 5</b>	01°28'32,1"O	43°30'09,0"N	0.155	31.9	18.3	0.286	-1.11	-0.25	-0.24	2.116	1.146	-6.82	1.56
<b>ZI 6</b>	01°29'46,9"O	43°30'56,3"N	0.283	43.3	16.8	0.869	-0.79	-0.30	-0.22	2.113	1.148	-9.84	1.61
<b>ZO</b>	01°32'00,2"O	43°30'28,0"N	0.136	11.3	1.5	0.262	-1.85	-0.24	-0.24	2.108	1.154	-6.32	1.71

Coordonnées, concentrations en Hg, Pb, Cu et Cd en mg/kg, composition isotopique en Hg (‰), rapport isotopique du Pb, signature isotopique et concentration en azote dans les lichens des Pyrénées-Atlantiques (suite).

	Longitude	Latitude	Hg	Pb	Cu	Cd	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$\delta^{15}\text{N}$	%N
			mg/kg				‰					‰	
<b>ZA 01</b>	00°11'49.7"O	43°21'38.5"N	0.098	2.0	8.7	0.175	-2.11	-0.32	-0.38	2.110	1.152	-11.40	1.95
<b>ZA 10</b>	00°38'23.6"O	43°14'03.4"N	0.205	4.6	6.6	0.464	-2.64	-0.35	-0.48	2.110	1.150	-10.55	1.94
<b>ZA 11</b>	00°24'50.2"O	43°15'05.7"N	0.122	4.7	6.1	0.237	-2.34	-0.31	-0.41	2.113	1.150	-10.08	1.24
<b>ZA 12</b>	00°43'27.3"O	43°06'59.5"N	0.100	3.4		0.306	-2.41	-0.27	-0.31	2.106	1.155	-9.82	1.49
<b>ZA 15</b>	00°35'49.1"O	42°59'19.6"N	0.091	4.1	8.1	0.136	-2.20	-0.21	-0.25	2.109	1.153	-4.61	2.63
<b>ZA 16</b>	00°07'26.7"O	43°14'06.2"N	0.203	8.0	7.9	0.369	-2.76	-0.38	-0.37	2.123	1.138	-10.04	2.06
<b>ZA 17</b>	00°14'33.0"O	43°17'50.6"N	0.154	8.3	6.0	0.600	-2.54	-0.33	-0.39	2.125	1.137	-9.47	1.73
<b>ZA 18</b>	00°04'30.3"O	43°22'58.7"N	0.126	3.0	5.4	-	-2.02	-0.28	-0.43	2.112	1.148	-9.23	0.99
<b>ZA 02</b>	00°22'07.0"O	43°23'36.6"N	0.115	2.2	4.9	0.119	-2.05	-0.43	-0.42	2.116	1.146	-13.67	1.53
<b>ZA 20</b>	00°08'42.4"O	43°32'25.2"N	0.195	2.9	11.4	0.269	-2.34	-0.35	-0.35	2.116	1.146	-9.60	2.47
<b>ZA 21</b>	01°07'46.1"O	43°23'03.0"N	0.132	3.6	7.4	1.476	-2.46	-0.31	-0.29	2.106	1.155	-7.00	1.68
<b>ZA 22</b>	01°23'48.9"O	43°27'18.4"N	0.171	8.6	10.4	3.151	-2.36	-0.31	-0.30	2.114	1.147	-6.49	1.17
<b>ZA 24</b>	00°57'52,4"O	43°15'27,9"N	0.095	3.4	3.6	0.091	-1.93	-0.22	-0.21	2.101	1.161	-8.86	2.07
<b>ZA 25</b>	01°11'08,0"O	43°16'24,0"N	0.143	4.1	9.3	0.287	-1.88	-0.20	-0.18	2.108	1.153	-8.69	2.03
<b>ZA 26</b>	00°52'03,5"O	43°25'49,0"N	0.130	7.8	8.9	0.704	-1.67	-0.35	-0.38	2.109	1.152	-11.09	1.66
<b>ZA 29</b>	01°16'13,4"O	43°08'20,3"N	0.126	4.7	6.5	0.236	-2.08	-0.21	-0.35	2.108	1.159	-10.12	2.10
<b>ZA 03</b>	01°32'03.0"O	43°27'45.1"N	0.110	5.7	8.0	0.179	-2.40	-0.34	-0.29	-	-	-10.04	2.17
<b>ZA 30</b>	01°17'17,3"O	43°19'33,9"N	0.212	26.8	8.3	0.390	-1.86	-0.36	-0.30	2.112	1.149	-12.84	2.43
<b>ZA 32</b>	01°41'18,9"O	43°20'36,7"N	0.081	8.0	7.5	0.335	-1.96	-0.18	-0.24	2.111	1.151	-3.85	1.49
<b>ZA 33</b>	01°29'01,4"O	43°21'31,9"N	0.105	6.0	6.6	0.275	-1.49	-0.24	-0.25	2.106	1.155	-7.98	2.04
<b>ZA 34</b>	01°16'08,6"O	43°25'24,9"N	0.209	11.7	8.1	0.650	-1.90	-0.35	-0.35	2.112	1.149	-10.77	1.93
<b>ZA 4</b>	00°40'02.6"O	43°32'05.9"N	0.162	5.5	8.6	0.411	-2.35	-0.33	-0.36	2.112	1.150	-9.02	1.66
<b>ZA 8</b>	00°46'29.7"O	43°21'50.3"N	0.129	1.5	7.3	0.257	-1.98	-0.26	-0.31	2.111	1.154	-8.89	1.68
<b>ZA 9</b>	00°36'51.2"O	43°19'33.1"N	0.148	1.5	5.0	0.074	-1.97	-0.33	-0.36	2.108	1.154	-8.94	1.13

Coordonnées, concentrations en Hg, Pb, Cu et Cd en mg/kg, composition isotopique en Hg (‰), rapport isotopique du Pb, signature isotopique et concentration en azote dans les lichens des Pyrénées-Atlantiques (suite).

	Longitude	Latitude	Hg	Pb	Cu	Cd	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$\delta^{15}\text{N}$	%N
			mg/kg				‰					‰	
ZF 08	00°13'47.1"O	43°14'23.9"N	0.158	5.7	5.4	0.287	-2.94	-0.41	-0.45	2.120	1.143	-11.59	1.20
ZF 09	00°09'06.0"O	43°29'45.6"N	0.173	3.6	6.7	0.100	-2.53	-0.26	-0.35	2.114	1.148	-13.21	1.71
ZF 11	01°06'57.8"O	43°19'13.0"N	0.179	5.5	8.4	0.280	-2.74	-0.28	-0.36	2.108	1.153	-8.20	1.31
ZF 12	01°30'16.1"O	43°23'01.1"N	0.169	18.9	11.3	0.280	-2.15	-0.36	-0.26	2.103	1.160	-8.42	1.41
ZF 14	00°48'27.0"O	43°01'09.6"N	0.123	2.8	3.6	0.169	-1.55	-0.22	-0.22	2.111	1.151	-5.48	1.67
ZF 16	00°57'12.4"O	43°29'19.2"N	0.146	10.5	5.7	0.481	-1.50	-0.19	-0.13	2.109	1.152	-10.07	1.22
ZF 17	01°09'34.0"O	43°26'07.0"N	0.128	5.9	7.3	0.239	-1.73	-0.28	-0.24	2.107	1.154	-11.37	1.76
ZF 18	01°21'36.4"O	43°10'33.8"N	0.116	5.6	6.6	2.323	-2.07	-0.20	-0.31	2.106	1.155	-5.66	1.19
ZF 19	01°22'07.4"O	43°02'33.4"N	0.193	10.1	7.8	0.555	-1.93	-0.29	-0.23	2.111	1.151	-10.88	1.09
ZF 02	00°38'44.0"O	43°27'34.3"N	0.165	3.4	16.2	-	-2.20	-0.38	-0.31	2.111	1.150	-11.52	1.07
ZF 20	01°36'06.2"O	43°16'34.3"N	0.168	15.5	1.5	1.217	-2.17	-0.25	-0.37	2.105	1.158	-7.77	1.96
ZF 21	01°17'31.9"O	43°21'48.0"N	0.118	2.2	0.9	0.164	-1.43	-0.12	-0.15	2.108	1.154	-6.62	1.57
ZF 22	00°58'05.2"O	43°06'58.7"N	0.117	4.9	6.3	0.606	-2.05	-0.31	-0.32	2.108	1.154	-11.36	1.25
ZF 23	01°01'45.6"O	43°02'31.6"N	0.190	12.4	10.6	0.746	-2.18	-0.40	-0.46	2.113	1.148	-8.92	1.25
ZF 04	00°44'15.8"O	43°20'26.6"N	0.118	10.3	6.8	0.745	-	-	-	-	-	-	-
ZF 05	00°43'24.8"O	43°12'32.2"N	0.113	2.6	4.3	0.145	-2.85	-0.37	-0.39	2.112	1.149	-8.92	1.25
ZF 06	00°30'17.6"O	43°15'17.4"N	0.141	2.2	5.3	0.282	-	-	-	2.109	1.152	-9.18	1.01
PYR 01	00°41'19"O	42°59'45"N	0.117	0.3	5.3	-	-2.37	-0.29	-0.16	2.109	1.152	-3.31	2.05
PYR 02	00°32'21"O	43°07'25"N	0.162	8.4	5.9	0.401	-2.63	-0.45	-0.47	2.117	1.144	-10.52	0.86
PYR 03	00°26'47"O	42°52'11"N	0.104	-	3.5	0.110	-0.47	-0.28	-0.28	2.106	1.158	-7.24	1.31
PYR 06	00°22'16"O	43°05'16"N	0.127	6.1	5.8	-	-1.90	-0.14	-0.26	2.115	1.146	-	-
PYR 07	00°35'06"O	42°48'57"N	0.073	1.3	3.6	-	-	-	-	2.106	1.157	-2.99	1.55
PYR 08	00°25'08"O	42°54'21"N	0.088	6.1	4.4	0.108	-1.54	-0.26	-0.31	2.110	1.153	-10.06	0.91
SAUV	00°22'51"O	43°24'51"N	0.125	3.3	7.4	0.162	-2.67	-0.31	-0.23	-	-	-9.25	1.73





## **Annexe 2 :**

*Concentrations en Hg et Pb et compositions  
isotopique en Pb, Hg mesurées dans les lichens et  
les mousses épiphytes de la forêt d'Iraty*





**Coordonnées, concentrations en Hg et Pb en mg/kg, composition isotopique en Hg (‰), rapport isotopique du Pb dans les lichens et les mousses épiphytes de la forêt d'Iraty.**

Name	coord X	coord Y	Lichens						Mousses							
			Hg			Pb			Hg			Pb				
			[Hg]	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	[Pb]	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	[Hg]	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	[Pb]	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
mg/kg	‰	‰	‰	mg/kg			µg/kg	‰	‰	‰	mg/kg					
1E	301563.9	1787286.1	0.139	-2.14	-0.05	0.03	9.9	2.1120	1.1492	54.2	-1.89	0.07	-0.08	5.7	2.1052	1.1580
2E	299111.6	1784385.0	0.352	-3.65	-0.03	-0.04	12.9	2.1099	1.1526	24.4	-1.38	0.00	0.02	1.5	2.1039	1.1589
3E	298288.8	1781171.4	0.694	-4.32	-0.05	0.08	18.2	2.1150	1.1467	39.3	-1.57	0.10	0.10	2.5	2.1045	1.1572
4E	303335.3	1787190.2	0.233	-2.28	-0.30	-0.28	22.6	2.1113	1.1504	48.2	-1.35	0.27	-0.10	6.1	2.1046	1.1594
5E	301697.0	1782334.5	0.176	-2.39	-0.13	-0.15	7.9	2.1105	1.1519	47.3	-1.66	0.14	-0.15	2.8	2.1037	1.1584
6E	307987.8	1785489.3	0.174	-2.62	-0.23	-0.29	38.3	2.1042	1.1640	46.9	-1.49	0.29	-0.07	3.3	2.1043	1.1586
7E	304822.1	1780588.6	0.190	-2.40	-0.31	-0.24	14.9	2.1091	1.1530	47.5	-1.70	-0.14	-0.09	2.8	2.1006	1.1625
8E	311952.1	1785247.5	0.164	-1.79	-0.04	0.06	8.2	2.1056	1.1612	24.2	-1.49	0.02	0.07	1.3	2.1018	1.1596
9E	310171.7	1781886.8	0.138	-1.78	-0.07	-0.04	5.6	2.1105	1.1515	29.6	-1.96	-0.02	-0.03	1.1	2.0990	1.1639
10E	307389.9	1778376.6	0.181	-2.08	-0.22	-0.23	6.9	2.1098	1.1520	45.9	-	-	-	2.7	2.1017	1.1607
11E	313695.9	1783590.8	0.364	-3.26	-0.04	0.03	5.0	2.1093	1.1536	39.2	-1.31	0.17	0.11	1.9	2.1031	1.1593
12E	313908.2	1778988.7	0.222	-2.18	-0.23	-0.17	22.3	2.1137	1.1477	34.4	-1.84	-0.07	0.02	8.0	2.1017	1.1612
13E	311771.8	1775409.2	0.206	-2.14	-0.17	-0.16	20.1	2.1123	1.1493	64.0	-1.78	-0.13	-0.13	2.2	2.1024	1.1595
14E	317119.0	1782536.7	0.218	-2.90	-0.30	-0.38	11.5	2.1142	1.1467	23.3	-	-	-	2.5	2.1045	1.1579
15E	316724.9	1780551.1	0.170	-2.16	-0.40	-0.32	14.8	2.1116	1.1503	30.6	-1.69	0.02	0.08	1.0	2.1012	1.1607
16E	320006.6	1775958.9	0.151	-2.10	-0.16	-0.22	15.5	2.1130	1.1483	37.4	-1.54	0.09	0.06	7.6	2.1032	1.1597
17E	319156.7	1782926.5	0.170	-2.34	-0.36	-0.31	19.1	2.1099	1.1523	50.8	-1.41	0.00	-0.02	4.6	2.0933	1.1712
18E	319087.8	1777944.4	0.176	-2.15	-0.15	-0.21	10.3	2.1106	1.1511	37.4	-1.79	-0.15	-0.01	1.1	2.0857	1.1782
19E	318792.3	1776126.9	0.121	-2.08	-0.26	-0.24	5.3	2.1115	1.1501	44.5	-1.89	-0.03	0.03	-	-	-
20E	323218.5	1780510.4	0.356	-2.80	-0.40	-0.42	9.4	2.1099	1.1533	53.5	-1.24	0.01	0.11	-	-	-
21E	323453.8	1779107.8	0.296	-2.27	-0.37	-0.36	16.5	2.1110	1.1508	42.2	-1.93	0.05	0.03	6.8	2.0859	1.1797
22E	320511.7	1775246.4	0.351	-1.71	-0.17	-0.12	87.5	2.1085	1.1604	32.4	-	-	-	2.7	2.0991	1.1642
23E	326442.7	1779908.7	0.260	-1.77	-0.26	-0.31	9.8	2.1099	1.1541	47.4	-	-	-	1.0	-	-
24E	327814.2	1775269.0	0.174	-2.20	-0.31	-0.24	5.7	2.1131	1.1484	45.8	-1.69	0.02	0.01	5.3	2.0867	1.1801
25E	325689.5	1775081.5	0.195	-2.87	-0.02	-0.06	2.2	2.1076	1.1556	28.5	-1.54	-0.08	-0.06	6.4	2.0951	1.1696
26E	300384.2	1779726.0	0.409	-3.32	-0.06	0.05	8.9	2.1095	1.1526	47.6	-1.93	0.10	0.04	3.3	2.1045	1.1572
27E	343818.2	1777816.2	0.183	-2.18	-0.28	-0.24	7.0	2.1131	1.1482	34.3	-1.31	0.11	0.02	3.8	2.1052	1.1559
28E	338871.3	1774392.6	0.218	-1.82	-0.30	-0.23	19.9	2.1147	1.1465	39.2	-1.43	0.29	-0.06	3.8	2.1039	1.1586
29E	340735.0	1767906.6	0.258	-2.09	-0.22	-0.21	15.9	2.1098	1.1529	37.9	-1.45	0.51	0.01	1.8	2.1018	1.1611
30E	335647.1	1776555.5	0.195	-1.90	-0.38	-0.17	8.3	2.1090	1.1530	21.6	-1.63	-0.11	0.00	-	-	-

Coordonnées, concentrations en Hg et Pb en mg/kg, composition isotopique en Hg (%), rapport isotopique du Pb dans les lichens et les mousses épiphytes de la forêt d'Iraty (suite).

Name	coord X	coord Y	Lichens						Mousses							
			Hg			Pb			Hg			Pb				
			[Hg]	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	[Pb]	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	[Hg]	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	[Pb]	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
mg/kg	‰	‰	‰	mg/kg			µg/kg	‰	‰	‰	mg/kg					
1F	306734.3	1795500.6	0.168	-2.32	-0.47	-0.36	17.4	2.1135	1.1475	32.9	-1.07	0.05	-0.06	3.0	2.1059	1.1553
2F	309838.1	1793424.8	0.556	-3.61	-0.16	-0.09	23.4	2.1089	1.1540	34.4	-1.02	-0.01	-0.06	5.1	2.1032	1.1605
3F	309723.4	1791495.5	0.135	-2.04	-0.08	-0.02	1.6	2.1106	1.1518	40.4	-1.17	-0.06	-0.15	2.0	2.1023	1.1587
4F	309020.4	1798742.0	1.401	-4.69	0.00	-0.03	9.4	2.1089	1.1549	41.4	-1.99	0.06	-0.38	9.2	2.0995	1.1649
5F	314713.9	1789822.9	0.457	-3.31	-0.06	0.00	21.8	2.1010	1.1625	43.0	-1.62	0.08	0.09	8.4	2.1057	1.1588
6F	318701.2	1786344.2	0.218	-2.04	-0.33	-0.23	8.1	2.1105	1.1506	53.0	-1.57	-0.05	-0.03	6.6	2.1013	1.1612
7F	320552.2	1795353.1	0.167	-2.10	-0.08	-0.04	6.4	2.1097	1.1509	57.3	-1.71	0.08	0.14	5.8	2.1074	1.1560
9F	321033.2	1791503.7	0.768	-4.55	0.00	0.07	6.8	2.1092	1.1525	38.4	-1.77	0.09	0.20	3.1	2.1019	1.1593
14F	321917.0	1788237.3	0.496	-3.42	-0.08	0.04	11.6	2.1091	1.1532	33.2	-1.41	-0.06	0.04	3.2	2.1025	1.1595
15F	320810.3	1785602.1	0.412	-3.09	-0.10	0.00	11.8	2.1117	1.1505	26.0	-1.45	-0.06	-0.07	1.9	2.1034	1.1578
16F	322256.3	1784539.6	0.253	-3.33	-0.16	-0.09	12.8	2.1100	1.1522	36.9	-1.95	-0.03	-0.05	3.7	2.0970	1.1627
17F	320781.6	1783848.4	0.781	-4.37	0.03	0.05	16.1	2.1103	1.1508	40.1	-1.42	-0.06	0.03	2.7	-	-
18F	325095.2	1783631.1	0.247	-2.13	-0.43	-0.43	9.0	2.1113	1.1509	32.6	-0.86	0.39	0.02	2.8	-	-
19F	326673.2	1785798.2	0.399	-3.28	-0.05	-0.01	6.9	2.1096	1.1523	48.0	-1.20	0.09	-0.06	12.3	-	-
24F	333072.0	1786998.7	0.723	-3.88	-0.10	0.04	5.2	2.1101	1.1520	31.6	-1.94	-0.07	-0.07	4.1	-	-
25F	327915.9	1783349.9	0.214	-2.16	-0.20	-0.16	10.7	2.1083	1.1549	32.7	-1.85	0.13	0.18	3.3	2.0971	1.1667
26F	329356.2	1781899.4	0.335	-3.01	-0.07	0.00	12.0	2.1120	1.1494	40.1	-1.43	0.27	-0.05	3.1	2.1041	1.1578
28F	330777.2	1783492.3	0.335	-2.72	-0.20	-0.18	12.5	2.1109	1.1512	34.9	-1.08	0.13	-0.01	2.3	2.1056	1.1560
29F	332951.3	1781751.8	0.738	-4.12	-0.08	0.03	8.4	2.1112	1.1507	43.8	-1.63	-0.11	-0.06	2.9	-	-
31F	336940.2	1790369.8	0.482	-3.65	-0.14	-0.02	4.4	2.1059	1.1572	47.3	-1.07	0.11	-0.19	5.3	2.1062	1.1561
33F	336072.7	1784451.3	0.325	-3.32	-0.10	-0.12	15.9	2.1124	1.1496	37.8	-0.88	0.19	0.01	2.9	-	-
8F	314900.4	1795794.1	0.188	-2.73	-0.31	-0.33	7.8	2.1131	1.1483	-	-	-	-	-	-	-
10F	323125.1	1796695.8	0.184	-2.56	-0.21	-0.16	18.4	2.1095	1.1527	-	-	-	-	-	-	-
13F	327358.9	1796514.1	0.137	-1.92	-0.21	-0.17	13.3	2.1085	1.1539	-	-	-	-	-	-	-
21F	325914.5	1791262.1	0.156	-2.28	-0.26	-0.25	27.1	2.1094	1.1519	-	-	-	-	-	-	-
231F	327924.6	1791953.2	0.171	-2.44	-0.37	-0.39	16.7	2.1116	1.1495	-	-	-	-	-	-	-
232F	331505.0	1790669.5	0.144	-2.05	-0.23	-0.23	7.3	2.1096	1.1509	-	-	-	-	-	-	-
35F	329085.6	1788075.8	0.132	-2.40	-0.37	-0.27	3.5	2.1129	1.1479	-	-	-	-	-	-	-





## **Annexe 3 :**

*Proceeding Paper ICHMET 2012 : “Investigating the isotopic composition of mercury and lead in epiphytic lichens from South-western France (Pyrénées-Atlantiques) to better constrain the spatial variability of their atmospheric transport and deposition”*

E3S Web of Conferences 1, 29002 (2013)  
DOI: 10.1051/e3sconf/20130129002  
© Owned by the authors, published by EDP Sciences, 2013

## Investigating the isotopic composition of mercury and lead in epiphytic lichens from South-western France (Pyrénées-Atlantiques) to better constrain the spatial variability of their atmospheric transport and deposition

J. P. G. Barre<sup>1</sup>, D. Amouroux<sup>1</sup>, G. Delettraz<sup>2</sup>, S. Bérail<sup>1</sup>, H. Pinaly<sup>1</sup>, O. F. X. Donard<sup>1</sup> and T. Tran<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE), Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM), UMR 5254 CNRS, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc 2, av P Angot, 64053 Pau Cedex 9, France, [julien.barre@etud.univ-pau.fr](mailto:julien.barre@etud.univ-pau.fr), [david.amouroux@univ-pau.fr](mailto:david.amouroux@univ-pau.fr)

<sup>2</sup>Laboratoire Société, Environnement et Territoire (SET), UMR 5603 CNRS - Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, France, [gaelle.delettraz@univ-pau.fr](mailto:gaelle.delettraz@univ-pau.fr)

**Abstract.** The geographical variability of the elemental concentration and isotopic composition of mercury and lead was evaluated in epiphytic lichens collected over a mesoscale area (Pyrenees-Atlantiques, South-western France). The sampling points have been selected according to different parameters in order to represent the main land use classification of the investigated territory (urban, industrial, agricultural and forestal zones). Total concentrations of Hg are homogenous over the territory (mean 0.14 mg/kg dry weight) and reflect the European atmospheric anthropogenic background deposition. A significant trend is observed for lead concentrations between anthropogenized areas (~11 mg/kg) and remote areas (~6mg/kg), mainly due to local road traffic and industrial inputs. The isotopic composition of Hg reveals a relatively homogeneous signature specific of remote areas, while the lead isotopic composition is distributed along two distinct origins: past leaded gasoline and geogenic background. This study shows that the spatial concentration variability observed is globally consistent with the isotopic signatures of Hg and Pb recorded in lichens which partly explain the origin of these two metallic contaminants.

**Key words:** isotopic composition, lichens, lead, mercury, atmospheric deposition, geographical variability

### Introduction

Atmospheric concentrations of mercury and lead are decreasing in France and Europe for many years (Pacyna, et al., 2009; CITEPA, 2009). In addition, more than 50% of contamination (EMEP 2011) has a transboundary origin which implies the integration of different pollution sources. The Pyrénées-Atlantiques territory (SW France) exhibits different land uses like urban, rural, farming, mountain and coastal area. It can be characterized by relatively low population density exhibiting few anthropogenic pollution sources to the atmosphere and receiving mainly atmospheric metal inputs from long range transport.

Evaluation of atmospheric contamination by lead and mercury in this environment subject to low local pollution might be unraveled by the use of emerging multi-isotopic signatures bioaccumulated in lichens (Szczepaniak, et al., 2003; Carignan, et al., 1995).

Mercury is a transboundary contaminant (Bergquist, et al., 2009; Estrade, et al., 2010) undergoing various reactions during transport (photo-reduction, ...) which impact its isotopic composition (Bergquist, et al., 2009; Sonke, 2011) and cause a fractionation to potentially track local and global sources of contamination (Bergquist, et al., 2009; Estrade, et al., 2010) and transformation processes involved.

Atmospheric lead is less reactive, its isotopic composition does not vary significantly during its atmospheric transport (Veschambre, et al., 2008), and is indicative of its point of extraction and/or emission. Banning the use of leaded gasoline had led to a sharp decrease in its concentration and a recovery of the isotopic composition of natural sources. It is therefore necessary to actually improve our knowledge on the major contemporary atmospheric sources of lead, especially in less polluted areas.

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License 2.0, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Furthermore the use of geographical information system (GIS) allows the linking of quantitative components (amount of contaminant deposited) and qualitative (origin of emissions: local pollution, long distance, human or natural) of these two pollutants in a large variety of geographic variables (land use, population density, topography, gradient of distance to the ocean).

The combination of these tools may thus help to deduce the origin of atmospheric contamination and to understand the different processes involved and their transport and deposition.

## Materials and Methods

### Sampling Sites

The samples were collected in the department of Pyrenees-Atlantiques using a GIS tool to determine their position with different parameters (land use balanced by its contribution to the emissions, distance to the ocean, population density ...). The aim of this sampling strategy was to be the most representative of our territory. The collection was made during two campaigns in November 2010 and June 2011. Some sites were performed during the two campaigns in order to make a seasonal comparison. The samples were collected at 100 meters of any road to prevent the redeposition of particles.

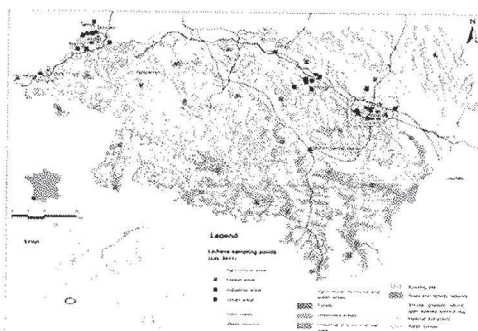


Fig. 1. Sampling sites are represented.

In order to reflect the biological diversity of each site, various lichen species were collected and mixed such as *Evernia Prunastri*, *Parmelia Sulcata*, *Parmelia Caperata*, *Hypogymnia Physodes*. Moreover, selected sampling sites were monitored at different season to evaluate the seasonal variability. On each sites, total mercury and lead concentration and also isotopic compositions were measured and compared with literature dataset.

### Sample collection

The samples were collected with gloves and stainless steel tools at a height between 1 and 2 meters on the tree bark according to the French norm NF X903-43 (AFNOR, 2008). They were immediately packed in zip-

lock PE bags and placed into a freezer (-20°C) back to the laboratory. All lichens concentrations and isotopic composition were validated by two reference materials: CRM BCR 482 (Lichen: *Pseudevernia furfuracea*) and IAEA 336 (*Evernia prunastri*).

### Sample preparation

Lichens are freeze dried, and subsequently separated from their substratum (bark) and ground with a mixer mill in Teflon bowl. 1 g of lichens are digested in 90 mL quartz tube with 5 mL of sub-boiled HNO<sub>3</sub> in a high pressure asher (HPA S, Anton Paar) at 300°C and 130 bars for 3 hours. For the determination of the lead isotopic composition, 1.4 mL of digested lichens is treated on ion exchange resin (Cloquet, Carignan et Libourel 2006, Manhès, Minster et Allègre 1978), and thallium (Tl NIST SRM 997) is added as internal standard isotopically certified for correcting instrumental mass bias.

### Elemental analysis

The powder of lichens samples are analyzed by direct total analyses techniques to determine the concentrations in lead and mercury. Mercury concentrations are determined by an advance mercury analyzer (AMA 254, LECO). The analyses of the lead concentration are performed by atomic absorption spectrometry with a graphite furnace (GFAAS ContrAA 700, Analytik Jena) and by mass spectrometry (ICP MS X2, Thermo). Others metallic elements were analyzed such as Cu, Cd, V, Sn ... by Q-ICP-MS (X2, Thermo). Copper and cadmium were also analyzed on GFAAS

### Isotopic analysis

The determination of isotopic composition of Hg is determined on MC-ICP-MS (Nu Plasma, Nu Instruments) coupled to a cold vapor generation (CVG). All samples are analyzed at low concentration ([Hg]<sub>0</sub> = 1ppb) in order to minimize the matrix effects. To correct all the results, sample standard bracketing (SSB) is made with a standard of mercury (NIST SRM 3133) and the mass bias correction is realized with thallium (NIST SRM 997) (Blum, et al., 2007; Estrade, et al., 2010b).

Isotopic analyses for Pb were performed with conventional pneumatic nebulization Neb-MC-ICP-MS (Nu Plasma, Nu Instruments) at a concentration of 200 ppb for the most concentrated samples and at 30 ppb with a desolvating nebulizer (DSN-100, Nu Instruments) for the less concentrated samples. Before this analysis, the lead is extract by a resin (Dowex 1X8) according to the protocol of Manhès et al.(1978). Then solutions are analyzed by quadrupole ICP-MS (Q-ICP-MS) to determine the recuperation percentage of the extraction.

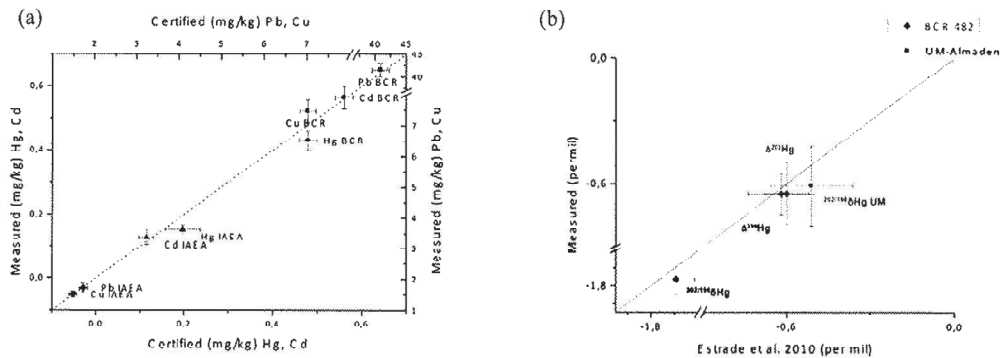
## Results

### Method validation

All methods used are validated by analyzing reference materials (see Figure 2(a)). All the results obtained are in



**Fig. 2.** (a) Measurement of Concentration in Lead, mercury, copper and cadmium of Lichen reference material BCR 482 and IAEA 336, (b) Comparison between isotopic compositions measured for BCR 482 and UM-Almàden with Estrade et al. (2010a).



**Table 1.** Concentration in mg/kg in Mercury and Lead according to the land use

	Hg				Pb			
	Total concentration by AMA 254 (mg/kg)				Total concentration by GFAAS (mg/kg)			
	Average	SD	Min.	Max.	Average	SD	Min.	Max.
Urban Zone (n=28)	0.13	0.04	0.07	0.21	10.61	7.64	1.62	35.76
Industrial Zone of P-A (n=28)	0.15	0.05	0.04	0.28	12.92	10.47	0.72	43.29
Forestal Zone (n=29)	0.14	0.03	0.07	0.19	6.30	4.42	0.26	18.90
Agricultural Zone (n=29)	0.14	0.04	0.08	0.21	5.91	4.78	1.52	26.75

good agreement with the reference values. For isotopic composition, the average of UM-Almàden and BCR 482 are issued of different session between May 2011 and March 2012. The results are compared with those obtain by Estrade et al. (2010a) (see Figure 2(b)).

#### Variability Hg and Pb concentration in lichen samples

The total analyses of Hg and Pb concentration do not exhibit any point source of contamination (see Table 1). The concentrations of mercury are homogenous (average about 0.14 mg/kg) between the different land use areas. On the contrary, lead concentrations exhibit higher contamination in the industrial and urban zones, which can be explained by the road traffic and several industrial activities (7).

#### Variability of Hg and Pb Isotopic composition in lichen samples

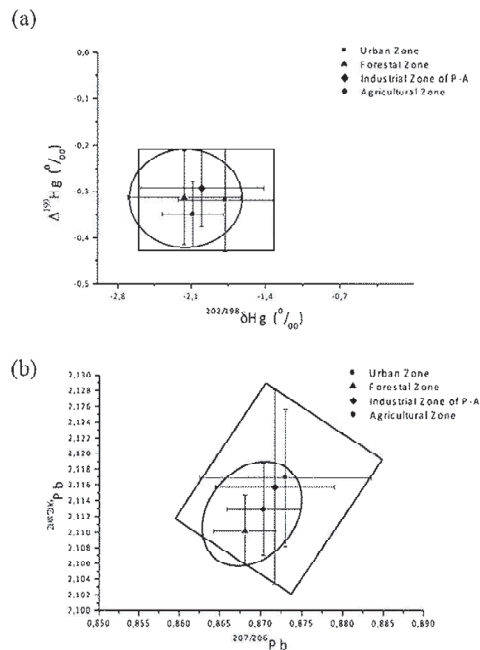
Isotopic compositions of Hg are calculated relative to NIST SRM 3133 and follow the recommendation of Blum et al. (2007). Mass dependent ( $^{202/198}\delta$ ) and mass independent ( $\Delta^{199}\text{Hg}$ ) fractionation exhibit the same range within the different land use areas (see Figure 3(a)) and are also in agreement with the values obtained by Carignan et al. (2009) for remote areas.

Isotopic composition of mercury gives thus more information about the origin of atmospheric Hg scavenged by the lichens. The plot of  $\Delta^{199}\text{Hg}$  vs.  $\Delta^{201}\text{Hg}$  exhibits a slope ca. 1, which suggests that photo-reduction is a major process involved (Bergquist, et al., 2009; Sonke, 2011).

For isotopic composition lead of Pb, results presented in Figure 3(b) exhibit a primary trend between the different land use areas. The plot of  $^{208/206}\text{Pb}$  vs.  $^{207/206}\text{Pb}$  show a classical distribution of lead along a line between two poles: leaded European gasoline and geogenic background (Veschambre, et al., 2008). Moreover, the trend clearly distinguish the remote sites (Agricultural and forestal zone), close to the natural geogenic composition, and anthropogenized areas (Urban and Industrial zones) with a signature close to the Pb contamination legacy from road traffic.

#### Conclusion

Combining both multi-elemental and multi-isotopic compositions of atmospheric metallic contaminants, together with GIS based sampling strategy is assessed in this study and seems to be a promising tool to investigate the fate of metals in the atmosphere and their deposition modes. This especially a requirement



**Fig. 3.** Plot of isotopic composition in mercury (mass-independent fractionation  $\Delta^{199}\text{Hg}$  vs. mass-dependent fractionation  $^{202/198}\delta\text{Hg}$ ) in permil (‰) (a) and in lead ( $^{208/206}\text{Pb}$  vs.  $^{207/206}\text{Pb}$ ) (b) of the lichens (points represent the median value and the standard deviation for each type of zone). Circle and square represent respectively remote and anthropogenized areas.

when investigating less polluted to remote area in which the tracking of the pollution sources remains very difficult. Mercury and Lead are found to be very specific and complementary elements to be used in such studies.

#### Acknowledgements

This work was supported by the CNRS, the University of Pau (UPPA) and the Conseil Général des Pyrénées Atlantiques (CG64).

#### References

- AFNOR. Détermination d'un indice biologique de lichens épiphytes (IBLE). 2008.  
 Bergquist BA, Blum JD. The Odds and Even of Mercury Isotopes: Applications of Mass-Dependent and

Mass-Independent Isotope Fractionation Elements, December 2009; 353-357.

Blum JD, Bergquist BA. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury. *Anal Bioanal Chem*, 2007.

Carignan J, Gariépy C. Isotopic composition of epiphytic lichens as a tracer of the sources of atmospheric lead emissions in southern Québec, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1995;68:4427-4433.

Carignan J, Estrade N, Sonke JE, Donard, OFX. Odd Isotope Deficits in Atmospheric Hg Measured in Lichens. *Environmental Science and Technology* 2009 ;43:5660-5664.

CITEPA. source CITEPA/CORALIE/format SECTEN. mise à jour juin 2009 ; 2009. 306p.

Cloquet, C, Carignan, J, Libourel, J. Atmospheric pollutant dispersion around an urban area using trace metal concentrations and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens. *Atmospheric Environment* 2006;40:574-587.

EMEP. Heavy Metals: Transboundary Pollution of the Environment. 2011. 92 p.

Estrade N, Carignan J, Sonke JE Donard OFX. Measuring Hg Isotopes in Bio-Geo-Environmental Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* 2010a;34:79-93.

Estrade N, Carignan J, Donard OFX. Isotope Tracing of Mercury Atmospheric Sources in an Urban Area of Northeastern France. *Environmental Science and Technology* 2010b;44:6062-6067.

Manhès G, Minster JF, Allègre C. Comparative uranium-thorium-lead and rubidium-strontium study of the saint severin amphoterite: consequences for early solar system chronology. *Earth and Planetary Science Letters* 1978; 39 ed.: 14-24.

Pacyna JM, Pacyna EG, Aas W. Changes of emissions and atmospheric deposition of mercury, lead and cadmium. *Atmospheric Environment* 2009;43:117-127.

Sonke JE. A global model of mass independent mercury stable isotope fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2011;75:4577-4590

Szczepaniak K., Biziuk M. Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution. *Environmental Research* 2003;93:221-230.

Veschambre S, et al. Apports atmosphériques des éléments traces métalliques dans la vallée d'Aspe et le tunnel du Somport (Pyrénées-Atlantiques, France) : Niveau de contamination et évaluation des sources d'émissions. *Pollution Atmosphérique* Avril-Septembre 2008 ;198-199:215-234.





# **Annexe 4 :**

*Valorisation Scientifique*



## Manuscript in preparation

---

“*Spatialization of atmospheric metals inputs (Cd, Cu, Hg, Pb) over a meso-scale area (Pyrénées-Atlantiques, Southwestern France) using epiphytic lichens biomonitoring.*”  
Barre, J. P. G., Deletraz, G., Frayret, J., Pinaly, H., Donard, O. F. X., & Amouroux, D.  
(Submitted to ESPI)

“*Multi-element isotopic approach to assess mercury and lead spatial contamination over a meso-scale area in southwestern France (Pyrénées-Atlantiques).*”  
Barre, J. P. G., Deletraz, G., Sola-Larranaga, C., Bérail, S., Santamaria, J. M., Donard, O. F. X., & Amouroux, D.

“*Comparison of the isotopic signature of Hg in two different atmospheric bioaccumulators in the largest Pyrenean beech forest (Iraty Forest, Western Pyrenees, France/Spain).*”  
Barre, J. P. G., Sola-Larranaga, C., Queipo Abad, S., Deletraz, G., Bérail, S., Tessier, E., ...  
Amouroux, D.

“*Comparison of mercury isotope signatures in sediments and lichens from the Almadén district mines to La Serena Reservoir (Spain)*”  
Jiménez-Moreno M., Barre J.P.G., Perrot V., Berail S., Rodríguez Martín-Doimeadios R.S.  
and David Amouroux D.

“*Precise and direct Hg isotopic composition measurements at ultra- trace level using on line Cold Vapour Generation and Dual Gold-Amalgamation coupled to MC-ICP-MS.*”  
Berail, S., Tessier, E., Barre, J. P. G., Pedrero Zayas, Z., & Amouroux, D.

## Presentation to International and National Conferences

---

2013

CONFERENCE : 11<sup>th</sup> *International Conference on Mercury as a Global Pollutant*

AUTHORS: Barre J.P.G., Sola-Larranaga C., Queipo Abad S., Deletraz G., Bérail S.,  
Tessier E., Pinaly H., Elustondo Valencia D., Santamaria J. M., De Diego  
A., Amouroux D.  
TYPE: Oral presentation  
PLACE: Edinburg (Scotland)  
TITLE: Comparison of the isotopic signature of Hg in two different atmospheric  
bioaccumulators in the largest Pyrenean beech forest (Iraty Forest, Western  
Pyrenees, France/Spain)

---

CONFERENCE : 11<sup>th</sup> *International Conference on Mercury as a Global Pollutant*

AUTHORS: Amouroux D., Barre J.P.G., Deletraz G., Sola-Larranaga C., Bérail S., Pinaly H., Santamaria J. M., Donard O.F.X.  
TYPE: Oral presentation  
PLACE: Edinburg (Scotland)  
TITLE: A multi-isotopic approach to assess Hg bioaccumulation in epiphytic lichens over a mesoscale area (Pyrénées-Atlantiques, Southwest France)

CONFERENCE : 11<sup>th</sup> *International Conference on Mercury as a Global Pollutant*

AUTHORS: Jimenez Moreno M., Perrot V., Barre J.P.G., Bérail S., Rodriguez Martin-Doimeadios R.C., Amouroux D.  
TYPE: Poster  
PLACE: Edinburg (Scotland)  
TITLE: Tracing mercury contamination in sediments from Almadén mining district (Spain) using mercury isotopes signatures

CONFERENCE : 29<sup>th</sup> *International Conference of the Society for Environmental Geochemistry and Health*

AUTHORS: Amouroux D., Perrot V., Jimenez Moreno M., Feng C., Barre J.P.G., Tessier E., Berail S., Monperrus M., Pedrero Z.  
TYPE: Oral presentation  
PLACE: Toulouse (France)  
TITLE: Species specific mercury isotopic composition during chemical and biological methylation pathways

CONFERENCE : 59<sup>th</sup> *International Conference on Analytical Sciences and Spectroscopy*

AUTHORS: Amouroux D., Berail S., Tessier E., Pedrero Z., Perrot V., Barre J.P.G., Feng C., Jimenez Moreno M.  
TYPE: Oral presentation  
PLACE: Mont-Tremblant (Canada)  
TITLE: Determination of metal(loid)s isotopic signatures and fractionation pathways in the environment: from the molecule to the landscape



**2012**

CONFERENCE : *16th International Conference on Heavy Metals in the Environment*

AUTHORS: Barre J.P.G., Amouroux D., Deletraz G., Bérail S., Pinaly H., Donard O.  
F. X., Tran T.  
TYPE: Oral presentation  
PLACE: Rome (Italy)  
TITLE: Investigating the isotopic composition of mercury and lead in epiphytic lichens from South-western France (Pyrénées-Atlantiques) to better constrain the spatial variability of their atmospheric transport and deposition.

CONFERENCE : *Spectratom*

AUTHORS: Barre J.P.G., Frayret J., Amouroux D.  
TYPE: Oral presentation  
PLACE: Pau (France)  
TITLE: Comparaison de la méthode d'analyse directe pour la mesure élémentaire dans des matrices environnementales

**2011**

CONFERENCE : *Environmental & Pyrenees International Conference*

AUTHORS: Barre J.P.G., Amouroux D., Deletraz G., Bérail S., Pinaly H., Donard O.  
F. X., Tran T.  
TYPE: Poster  
PLACE: Pamplona (Spain)  
TITLE: Biomonitoring of mercury, lead and copper and isotopic ratio of mercury in lichens from Pyrénées-Atlantiques (France)

CONFERENCE : *10<sup>th</sup> International Conference on Mercury as a Global Pollutant*

AUTHORS: Barre J.P.G., Amouroux D., Deletraz G., Bérail S., Pinaly H., Donard O.  
F. X., Tran T.  
TYPE: Poster  
PLACE: Halifax (Canada)  
TITLE: A spatial analysis of mercury concentration and isotopic ratio in lichens from South Western France (Pyrénées-Atlantiques)

CONFERENCE : *13th Workshop on Progress in Trace Metal Speciation for Environmental Analytical Chemistry*

AUTHORS: Barre J.P.G., Amouroux D., Deletraz G., Bérail S., Pinaly H., Donard O.  
F. X., Tran T.  
TYPE: Poster  
PLACE: Pau (France)  
TITLE: Biomonitoring of mercury, lead and copper and isotopic ratio of mercury  
in lichens from Pyrénées-Atlantiques (France)





